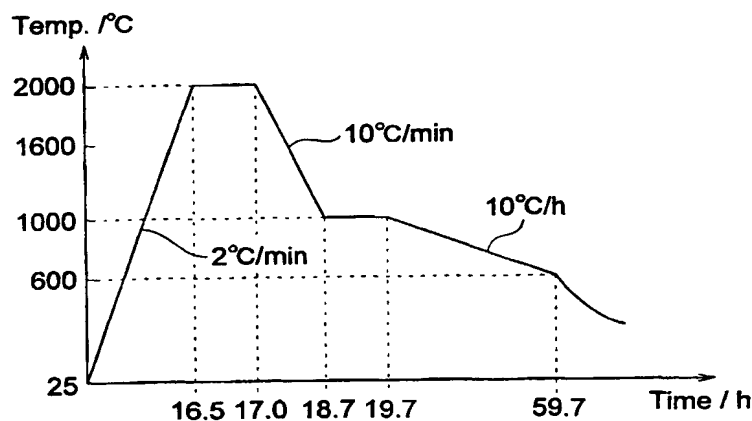


(51) 国際特許分類7 C03C 3/06, H01L 21/027, G03B 27/32, C03B 20/00	A1	(11) 国際公開番号 WO00/64826 (43) 国際公開日 2000年11月2日(02.11.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02639 (22) 国際出願日 2000年4月21日(21.04.00) (30) 優先権データ 特願平11/114213 1999年4月21日(21.04.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ニコン(NIKON CORPORATION)[JP/JP] 〒100-8331 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 平岩弘之(HIRAIWA, Hiroyuki)[JP/JP] 〒100-8331 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 株式会社 ニコン 知的財産部内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 長谷川芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiki et al.) 〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目6番12号 大倉本館 創英国際特許法律事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書

(54)Title: **QUARTZ GLASS MEMBER, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND PROJECTION ALIGNER USING IT**

(54)発明の名称 石英ガラス部材、その製造方法、及びそれを用いた投影露光装置



(57) Abstract

A quartz glass member used together with light having a specified wavelength of up to 250 nm, characterized in that the difference between maximum and minimum values of hydroxyl group concentrations at a plurality of measuring points within a plane having its center at the intersection between the light and the optical axis of the quartz glass member and being perpendicular to the optical axis is up to 50 ppm, double refraction values at a plurality of locations within the same plane as above one are measured, and a plurality of signed double refraction values obtained based on the plurality of double refraction values and their phase advance axis directions are -2.0 to +2.0 nm/cm, whereby providing a quartz glass member high in light transmitting and ultraviolet ray resisting features.

250 nm以下の特定波長を有する光と共に使用される石英ガラス部材であって、石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の測定点における水酸基濃度の最大値と最小値との差が50 ppm以下であり、石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所の複屈折値を測定し、該複数の複屈折値とその進相軸の向きに基づいて求められる複数の符号付複屈折値が $-2.0 \sim +2.0 \text{ nm/cm}$ であることを特徴とする。これにより、高い光透過性及び耐紫外線性を有する石英ガラス部材を提供することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ニーゴースラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウエー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明細書

石英ガラス部材、その製造方法、及びそれを用いた投影露光装置

5 技術分野

本発明は、石英ガラス部材、その製造方法、並びにそれを用いた投影露光装置に関する。より詳しくは、エキシマレーザ光等の紫外域、真空紫外域の光源を利用して所定のマスクパターンを基板上に転写する結像光学系に用いられるレンズ、集積回路の回路パターンを焼き付けるために用いられるレチクル等のフォトマスク、回折光学素子（DOE）、光源用のエタロン板、或いはこれらの母材、となる石英ガラス部材、その製造方法、並びにそれを用いた投影露光装置に関する。

背景技術

従来、半導体製造用の投影露光装置としては、図16A及び図16Bに示すような構造を有するものが用いられている。

すなわち、図16Aに示す投影露光装置800においては、水銀アーク灯等の光源501からの光束は楕円鏡502により集光された後、コリメータレンズ503により平行光束に変換される。そしてこの平行光束は、図16Bに示すような断面が四角形の光学素材504aの集合体よりなるフライアイレンズ504を通過することにより、これの射出側に複数の光源像が形成される。この光源像位置には、円形状の開口部を有する開口絞り505が設けられている。この複数の光源像からの光束はコンデンサーレンズ506によって集光され、被照射物体としてのレチクルRを重疊的に均一照明する。

このようにして照明光学系によって均一照明されたレチクルR上のパターンは、複数のレンズよりなる投影光学系507によって、レジストが塗布されたウェハW上に投影露光される。このウェハWは2次元的に移動するウェハステージWS

上に載置されており、図16Aの投影露光装置800では、ウェハ上での1ショット領域の露光が完了すると、次のショット領域への露光のために、順次ウェハステージを2次元移動させるいわゆるステップアンドリピート方式の露光が行われる。

- 5 また、近年においては、レチクルRに対し長方形状または円弧状の光束を照射し、投影光学系507に関して共役に配置されたレチクルRとウェハWとを一定方向に走査することにより、高いスループットでレチクルRのパターンをウェハW上へ転写することが可能な走査露光方式が提案されている。

- 10 更に、近年においては、ウェハ面上により微細なマスクパターン像を転写する、すなわち解像度を向上させるために、光源の波長を短くすることが提案されている。例えば、これまでのg線(436nm)やi線(365nm)から、KrF(248nm)やArF(193nm)エキシマレーザへと短波長化が進められている。

- 15 上記の投影露光装置内の光学系に用いられる光学部材としては、使用する光源の波長に対する透過率が高いことが望まれる。これは、投影露光装置の光学系は多数の光学部材の組み合わせにより構成されており、たとえレンズ1枚当たりの光損失が少なくとも、それが光学部材の使用枚数分だけ積算されると、トータルでの透過率低下の影響が大きいからである。透過率が悪い光学部材を用いると、露光光を吸収することによって光学部材の温度が上昇して光学部材内の屈折率の不均質化が生じ、さらには光学部材の局所的熱膨張によって研磨面の変形をもら
- 20 たす。これによって光学性能の劣化が生じる。特に、投影光学系においては、より微細かつ鮮明な投影露光パターンを得るために、光学部材の屈折率の高い均質性が要求される。これは、屈折率のばらつきにより光の進み遅れが生じ、これが投影光学系の結像性能に大きく影響するからである。

- 25 一般に、i線より長波長の光を利用した投影露光装置では、その照明光学系あるいは投影光学系のレンズ部材として多成分系の光学ガラスが用いられているが、

このような光学ガラスの場合、光の波長がi線より短くなるとその光に対する内部透過率が急激に低下し、特に250nm以下の波長を有する光に対してはほとんど透過性を示さなくなる。そこで、波長400nm以下の紫外域の光源を備えた投影露光装置の光学系に用いられる光学部材の材料としては、紫外域での透過率が高く、均質性に優れた石英ガラスあるいはフッ化カルシウム単結晶が一般的に用いられている。この2つの材料はエキシマレーザの結像光学系で色収差補正を行う上で必要とされる材料である。

上記の光学材料のうち、石英ガラスは光透過性が高いことに加えて、耐エキシマレーザ性が良好である；温度変化に対して耐性がある；耐食性及び弾性性能が良好である；室温付近の線膨張率が小さい（約 $5.5 \times 10^{-7}/K$ ）；等の優れた性質を有する。そのため、投影露光装置において、耐紫外線性（UV durability）が良好であり、且つ基板の発熱及びそれによる熱膨張が生じにくいといった光学特性が要求されるレチクル等の光学部材の材料に適用する試みがなされている。

また、フッ化カルシウム単結晶は、特に190nm以下の特定波長を有する光と共に用いる光学部材の材料として使用された場合、高い光透過性と高い耐紫外線性を有していることからこのような光学部材への適用が検討されている。

発明の開示

しかしながら、石英ガラスからなるレンズ、フォトマスク基板等の光学部材であっても、250nm以下の特定波長を有する光に対しては、光透過性や耐紫外線性等の光学特性が不十分であった。これは、先に延べたように、複数のレンズ（レンズ群）で構成した光学系全体としての光透過率は各レンズの光透過率が積算されたものとなることと、光の内部吸収や内部散乱による石英ガラスの透過損失の増大、レーザ誘起により生じるカラーセンター、発熱や蛍光による光学性能の低下、密度が変化するコンパクション等の問題があり、特に190nm以下の波長を有する光と共に用いる場合にその傾向が顕著であるからである。

つまり、ArFエキシマレーザ（波長193nm）やF₂レーザ（波長157.6nm）等の光源を用いた投影露光装置にこれらの光学部材を使用すると、パターン転写工程における線幅ムラ（焼き付けムラ; line width deviation）等が問題となり高い解像度を達成することは非常に困難であった。

5 更に、フッ化カルシウム単結晶は、温度変化に対する耐性が低く脆弱で傷つき易いのでパターンの形成過程において破損が生じやすいという欠点があった。また、フッ化カルシウム単結晶は、線膨張率が石英ガラスの約40倍と大きいので、高い精度のマスクパターンの形成が困難であると共に、露光処理を行う場合の温度を極めて厳密に管理しなければならないという欠点があった。

10 このように、投影露光装置に利用する光の波長が短くなるにつれて、レンズ部材やフォトマスク部材等の光学部材は、より高い光学性能が要求されるようになってきているが、250nm以下の波長を有する光、中でも190nm以下の波長を有する光を利用した装置等を構成する光学系に適した所望の光学性能を有する光学部材は未だ開発されていなかった。また、高い透過率や高い屈折率の均質性

15 性を有する材料であっても、このような材料を複数組み上げて光学系とした際に所望の解像度が得られないことがあった。

そこで本発明は、高い光透過性及び耐紫外線性を有する石英ガラス部材、その製造方法、並びに高い解像度を得ることが可能な投影露光装置を提供することを目的とする。

20 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、まず、光学部材内に生じる複屈折(birefringence)に影響を与える因子について検討したところ、従来、光学部材内に生じる複屈折は、熱処理を施した光学部材を冷却する過程において光学部材内に生じる熱応力の影響によって決定されと考えられていたが、特に石英ガラス部材については、その内部における構造分布（SiO₂の結合分

25 布）や不純物分布が大きく影響していることを見出した。

そこで、本発明者らは石英ガラス部材内に存在する不純物について詳細に検討

した結果、石英ガラス部材内部の構造分布や不純物の中でも特に水酸基濃度の分布が石英ガラス部材内に生じる複屈折の分布に対して大きな影響を与えていることを見出した。また、本発明者らは、熱処理後の冷却（降温）工程について検討した結果、複屈折の度合のより小さい石英ガラス部材を得るためには、1500
5 ~ 1800℃の温度領域における降温速度が、石英ガラス内に生じるの複屈折の度合を左右する大きな要因であることを見出した。

更に、本発明者らは、光学部材の材料の複屈折が投影光学系の結像性能と投影露光装置の解像度とに大きく影響を与えることを突き止めた。そして、光学部材の材料の複屈折の大きさ、すなわち複屈折値（絶対値）が2 nm/cm以下で且
10 つ光学部材内の複屈折の分布が中央対称であれば、投影光学系の設計性能に近い結像性能及び投影露光装置の設計性能に近い解像度が得られることを見出し、特開平8-107060号公報において開示している。

しかしながら、投影露光装置の解像度に対する要求がさらに高まり、光源としてより短波長の光を用いたり、光学部材として大口径かつ厚みの大きなものを用いる場合には、上記従来の設計思想を採用しても投影光学系の良い結像性能及び
15 投影露光装置の良好な解像度を得ることができない場合があった。

そこで、本発明者らは更に研究した結果、良好な透過率や良好な屈折率の均質性を有する光学部材を使用しても所望の光学性能を有する投影光学系及び投影露光装置を得ることができない原因として、光学部材内の複屈折の分布状態が光学
20 部材ごとに異なるため、複数の光学部材を投影光学系として組み上げた場合に光学系全体で異なる複屈折の分布が積算され、結果として光学系全体での光の波面に乱れを生じさせ、投影光学系の結像性能や投影露光装置の解像度に大きな影響を与えていることを見出した。

すなわち、従来の光学部材の複屈折の評価は、その大きさ（絶対値）の大小で
25 議論されているに過ぎず、また、上記の光学部材内の複屈折値（birefringence value）の分布という概念もなかった。例えば、石英ガラス部材の複屈折値を測

定する場合は、部材の径の 95 % 付近の数箇所の複屈折値を測定し、その最大値をその部材における複屈折値として用いることが当業者の認識であった。ところが、石英ガラス部材内の複数の測定点において測定される複屈折値の分布を詳細に測定したところ、本発明者らは複屈折値は実際は不均一な分布を有していることを見出したのである。

従って、屈折率の均質性の高い石英ガラス部材であっても部材内の数カ所の複屈折値の最大値の管理だけでは部材内の複屈折の影響を十分に評価することができず、特に、複数の部材を組み合わせる場合に所望の性能の光学系を得ることは非常に困難であることがわかった。このような石英ガラス部材内の複屈折値の不均一な分布は、合成時の温度分布、不純物の不均一な分布、あるいは SiO_2 の構造欠陥の不均一な分布に起因して、石英ガラス部材の冷却時に部材内に複屈折値の不均一な分布が形成されるものと考えられる。

このように、複数の光学部材により構成された光学系全体での複屈折の評価は、個々の光学部材の複屈折の大きさのみでは単純に表すことはできないため、本発明者らは、光学部材内に複屈折値の不均一な分布が光学系に与える影響を詳細に検討した。その結果、この複屈折値の不均一な分布を進相軸 (fast axis) の向きに注目してみた場合に、進相軸の向きが同じである複屈折値の分布を有する光学部材を用いて光学系を構成すると複屈折値が積算され、光学系の性能に悪影響を及ぼすこと、反対に進相軸の向きの異なる光学部材を組み合わせることにより、個々の部材の有する複屈折による悪影響が光学系全体では打ち消されることを初めて見出した。そして、本発明者らは、先に延べた石英ガラス部材内の水酸基濃度が石英ガラス部材内に生じる複屈折に与える知見をあわせて本発明に到達した。

すなわち、本発明の石英ガラス部材は、250 nm 以下の特定波長を有する光と共に使用される石英ガラス部材であって、石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所において測定される水酸基濃度の最大値と最小値との差が 50 ppm 以下であり、石英ガラス部材の光軸との交点を中心

とする光軸に垂直な面内の複数の箇所において測定される複数の複屈折値とその進相軸の向きとに基づいて求められる複数の符号付複屈折値が $-2.0 \sim +2.0 \text{ nm/cm}$ であることを特徴とする。

5 このように、石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の水酸基濃度分布の最大値と最小値との差が 50 ppm 以下で、且つ石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所において求められる複数の符号付複屈折値が $-2.0 \sim +2.0 \text{ nm/cm}$ である石英ガラス部材は、高い光透過性及び耐紫外線性を有する。従って、本発明の石英ガラス部材を使用して投影露光装置の光学系を構成するレンズやフォトマスク基板に用いた場合
10 には、光学系全体の光透過性の低下が抑制され、また、フォトマスク基板においては高い光透過性が得られると共に部材の局所的な熱膨張による複屈折の発生が抑制されるので、パターン転写工程において線幅ムラ（焼き付けムラ）を生じることのない高い解像度を有する投影露光装置を構成することができる。

15 また、本発明の石英ガラスの製造方法は、複数の管を有するバーナを備えた合成炉内において、バーナの複数の管から原料と燃焼ガスとを噴出させることにより原料を酸水素火炎中で加水分解し、内部における所定の面内の複数の箇所において測定される水酸基濃度の最大値と最小値との差が 50 ppm 以下となる石英ガラスバルクを合成する石英ガラスバルク合成工程と、 $1500 \sim 1800^\circ\text{C}$ の温度領域における冷却速度を $5 \sim 10^\circ\text{C/min}$ に制御し、 $0.01 \sim 0.15 \text{ MPa (abs)}$
20 の圧力領域において石英ガラスバルクを冷却する石英ガラスバルク冷却工程と、石英ガラスバルクを切り出して所望の形状及び大きさを有する石英ガラス部材を得る石英ガラスバルク切断工程と、石英ガラス部材に熱処理を施し、光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所において測定される水酸基濃度の最大値と最小値との差が 50 ppm 以下であり、光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所において測定される複数の複屈折値とその進相軸の向きとに基づいて求められる複数の符号付複屈折値が $-2.0 \sim +$
25

2. 0 nm/cmである石英ガラス部材を得る石英ガラス部材熱処理工程とを有することを特徴とする。

石英ガラス部材内の複屈折の分布に大きな影響を及ぼす石英ガラス部材内の水

5 酸基濃度分布の制御は、石英ガラスバルクを合成する合成工程において、多重管
バーナの各管から噴出するガスの種類（原料、酸素又は水素）及びその流量等の
噴出条件を適宜調節すると共に、各種の石英ガラスバルクの合成法に応じてその
後の具体的な合成処理を適宜調節することにより主として行なうことができる。

例えば、直接法においては、ターゲットの揺動幅（rocking width）を調節すること
により水酸基濃度分布を小さくすることができる。また、スート法においては、
10 水酸基濃度の最大値を50 ppm以下とすることにより、水酸基濃度分布を小さ
くすることができる。

更に、上記のように石英ガラスバルク合成工程において石英ガラス部材内の水
酸基濃度分布の制御を施した後に、石英ガラスバルクを冷却する冷却工程におい
て、従来の製造方法においては行われていなかった高温領域、すなわち、150
15 0～1800℃の温度領域における冷却速度を5～10℃/minに制御すること
とと、石英ガラスバルク切断工程後に得られる石英ガラス部材に施す熱処理の
条件を適宜調節することによって、石英ガラス部材内の不純物の分布、SiO₂
の構造分布を均質化することができる。その結果、内部の光軸との交点を中心と
する光軸に垂直な面内において求められる複数の符号付複屈折値が-2.0～+
20 2.0 nm/cmである高い光透過性及び耐紫外線性を有する石英ガラス部材を
得ることができる。

従来は、石英ガラスバルクを冷却する冷却工程において、失透（devitrification）
を防止のため降温速度を通常15℃/min以上としていていたのに対し、本発
明の石英ガラス部材の製造方法は、特に1500～1800℃の温度領域におけ
る降温速度を5～10℃/minに制御して失透を防止すると共に0.01～0.
25 15 MPaの圧力領域において冷却することにより加圧による石英ガラス部材内

の応力の発生を防止して石英ガラス部材内の不純物の分布、 SiO_2 の構造分布を均一化することを可能としたものである。

- また、本発明の石英ガラスの製造方法は、複数の管を有するバーナを備えた合成炉内において、バーナの複数の管から原料と燃焼ガスとを噴出させることにより原料を酸水素火炎中で加水分解し、内部における所定の面内の複数の箇所において測定される水酸基濃度の最大値と最小値との差が50 ppm以下となる石英ガラスバルクを合成する石英ガラスバルク合成工程と、石英ガラスバルクを合成炉内に保持した状態で当該石英ガラスバルクを合成炉の外部環境温度との温度差に基づき冷却する石英ガラスバルク冷却工程と、石英ガラスバルクを切り出して所望の形状及び大きさを有する石英ガラス部材を得る石英ガラスバルク切断工程と、0.01～0.15 MPa (abs) の圧力領域における不活性ガス雰囲気中において、石英ガラス部材を1600～2300℃の間の所定の温度にまで昇温させる石英ガラス部材第一熱処理工程と0.01～0.15 MPa (abs) の圧力領域における不活性ガス雰囲気中において、1500～1800℃の温度領域における冷却速度を5～10℃/minに制御して石英ガラス部材を冷却することにより、光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所において測定される水酸基濃度の最大値と最小値との差が50 ppm以下であり、光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所において測定される複数の複屈折値とその進相軸の向きとに基づいて求められる複数の符号付複屈折値が-2.0～+2.0 nm/cmである石英ガラス部材を得る石英ガラス部材第二熱処理工程とを有することを特徴とする。

- 上記の石英ガラス部材の方法は、内部の水酸基濃度分布の制御のみを施した石英ガラスバルクを製造し、更に、石英ガラスバルクを切断して部材の原形を製造した後に当該部材の原形に熱処理を施す場合の方法である。この場合であっても、部材の原形を上記の条件の下で昇温させ、その後、1500～1800℃の温度領域における冷却速度を5～10℃/minに制御することによって、石英ガラ

ス部材内の不純物の分布、 SiO_2 の構造分布を均質化することができる。その結果、内部の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内において求められる複数の符号付複屈折値が $-2.0 \sim +2.0 \text{ nm/cm}$ である高い光透過性及び耐紫外線性を有する石英ガラス部材を得ることができる。

- 5 更に、本発明の投影露光装置は、 250 nm 以下の波長の光を露光光として射出する露光光源と、パターン原像の形成されたレチクルと、露光光源から出力される光をレチクルに照射する照射光学系と、レチクルから出力されるパターン像を感光基板上に投影する投影光学系と、レチクルと感光基板の位置合わせを行うアライメント系と、を有する投影露光装置であって、照射光学系を構成する光学部材、投影光学系を構成する光学部材及びレチクルのうち少なくとも一部が、本発明の石英ガラス部材からなるものであることを特徴とする。

前記本発明の石英ガラス部材により構成した光学系を備えることにより、本発明の投影露光装置は、優れた解像度を得ることができる。

ここで、本発明における「符号付複屈折値」の概念について説明する。

- 15 符号付複屈折値とは、光学部材の複屈折値を求める際に屈折率楕円体 (index ellipsoid) において定義される進相軸の向きを考慮して複屈折値に符号を付したものである。

- 20 より詳しくは、光学部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内において、光束の円形照射を受ける領域を略円形の有効断面とし、この有効断面上にある複屈折測定点の微小領域内の進相軸の向きと、光学部材の光軸との交点である中心からの放射方向とが平行な場合に測定された複屈折値にプラス（或いはマイナス）の符号を付し、垂直な場合にマイナス（或いはプラス）の符号を付するものである。

- 25 また、上記の複屈折値への符号の付し方は、光学部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内に複数の光束が照射される場合にも適用できる。この場合にも、光学部材の光軸との交点である中心からの放射方向と、複数の光束が照射

されているそれぞれの有効断面上にある複屈折測定点の微小領域内の進相軸の向きとが平行な場合に測定された複屈折値にプラス（或いはマイナス）の符号を付し、垂直な場合にマイナス（或いはプラス）の符号を付するものである。

更に、上記の複屈折値への符号の付し方は、光学部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内に断面円形状以外の形状を有する光束、例えば断面リング状或いは断面楕円状の光束が照射される場合にも適用できる。この場合にも、光学部材の光軸との交点である中心からの放射方向と、複数の光束が照射されているそれぞれの有効断面上にある複屈折測定点の微小領域内の進相軸の向きとが平行な場合に測定された複屈折値にプラス（或いはマイナス）の符号を付し、垂直な場合にマイナス（或いはプラス）の符号を付するものである。

なお、以下の説明においては、光束が照射されている有効断面上にある複屈折測定点の微小領域内の進相軸の向きと、光学部材の光軸との交点である中心からの放射方向とが平行な場合に測定された複屈折値にプラスの符号を付し、垂直な場合にマイナスの符号を付する場合について説明する。

以下に、図 1 A、図 1 B、図 2 A、図 2 B、図 3 A、及び図 3 Bを用いて符号付複屈折値を更に具体的に説明する。

図 1 Aは、光学部材 L 1 の有効断面上の中心 O からそれぞれ r_1 , r_2 , r_3 , r_4 の距離にある複屈折測定点 P_{11} , P_{12} , P_{13} , P_{14} における進相軸の向きを示す模式図である。なお、この図においては説明の便宜上、複屈折測定点 $P_{11} \sim P_{14}$ は中心 O 1 を通り半径方向にのびる直線 Q_1 上に設定されている。図中、各測定点の円で示される微小領域の大きさは各測定点における光路差に相当する。また、これらの微小領域内の線分 W_{11} , W_{12} , W_{13} , W_{14} の向きは進相軸の向きを示す。測定点 $P_{11} \sim P_{14}$ の進相軸の向きは全て直線 Q_1 の方向すなわち半径方向に平行であるので、測定点 $P_{11} \sim P_{14}$ の複屈折値は全てプラスの符号を付して表現される。このようにして得られた図 1 A に示す測定点 $P_{11} \sim P_{14}$ の符号付複屈折値 A_{11} , A_{12} , A_{13} , A_{14} の半径方向に対する分布を描くと、例えば図

1 Bのようなプロフィールとなる。

図2 Aは、図1 Aと同様に光学部材L 2の有効断面上の中心 O_2 からそれぞれ r_1, r_2, r_3, r_4 の距離にある複屈折測定点 $P_{21}, P_{22}, P_{23}, P_{24}$ における進相軸の向きを示す模式図である。この場合には、測定点 $P_{21} \sim P_{24}$ の進相軸 $W_{21}, W_{22}, W_{23}, W_{24}$ の向きは全て直線 Q_2 の方向すなわち半径方向に垂直であるので、測定点 $P_{21} \sim P_{24}$ の符号付複屈折値 $A_{21}, A_{22}, A_{23}, A_{24}$ は全てマイナスの符号を付して表現される。このようにして得られた図2 Aに示す測定点 $P_{21} \sim P_{24}$ の符号付複屈折値 $A_{21} \sim A_{24}$ の半径方向に対する分布を描くと、例えば図2 Bのようなプロフィールとなる。

図3 Bは、図1 Aと同様に光学部材L 2の有効断面上の中心Oからそれぞれ r_1, r_2, r_3, r_4, r_5 の距離にある複屈折測定点 $P_{31}, P_{32}, P_{33}, P_{34}$ における進相軸の向きを示す模式図である。この場合には、測定点 $P_{11} \sim P_{14}$ の進相軸 $W_{31}, W_{32}, W_{33}, W_{34}, W_{35}$ の向きは、測定点 $P_{31} \sim P_{33}$ においては直線 Q_3 の方向すなわち半径方向に平行であり、測定点 P_{34}, P_{35} においては半径方向に垂直であるので、測定点 $P_{31} \sim P_{35}$ において得られる符号付複屈折値 $A_{31} \sim A_{35}$ の半径方向に対する分布は、図3 Bに示すようなプロフィールとなる。

図4 Aは、光学系を構成する m 個の石英ガラス部材を光源から順に配列させた模式的側面図である。また、図4 Bは、図4 Aに示す m 個の石英ガラス部材のうち光源から i 番目に配置される石英ガラス部材 L_i の光軸に垂直な有効断面を示す模式的断面図である。

本発明においては、石英ガラス部材内の複屈折値の分布は光軸方向に平行な部材の厚み方向については均一であり、光軸に垂直な有効断面上の半径方向については不均一であると仮定する。ここで、「有効断面」とは石英ガラス部材の光軸に垂直な面内のうち光束の照射を受ける領域を示す。そして、光軸との交点を有効断面の中心とし、その半径を石英ガラス部材の有効断面の有効半径とする。また、光学系全体の符号付複屈折特性値を測定する際には、石英ガラス部材ごとにその

有効断面の大きさが相違するため、図 4 A に示すように各石英ガラス部材の最大有効半径 r_n が 1 となるように予め全石英ガラス部材の有効断面の大きさをノーマライズする。

5 なお、石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内に複数の光束が照射される場合には、個々の光束に対応する有効断面について各石英ガラス部材の最大有効半径 r_n が 1 となるように予め全石英ガラス部材の有効断面の大きさをノーマライズする。

10 更に、石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内に断面円形状以外の形状を有する光束、例えば断面リング状或いは断面楕円状の光束が照射される場合にも、個々の光束に対応する有効断面について各石英ガラス部材の最大有効半径 r_n が 1 となるように予め全石英ガラス部材の有効断面の大きさをノーマライズする。

15 例えば、断面リング状の光束が照射される場合には、リングの最大外径が 1 となるように予め全石英ガラス部材の有効断面の大きさをノーマライズし、符号付複屈折値の測定については以下に説明する断面円形状の光束に対する測定と同様に行えばよい。また、断面楕円状の光束が照射される場合には、楕円の長軸の最大外径が 1 となるように予め全石英ガラス部材の有効断面の大きさをノーマライズし、符号付複屈折値の測定については以下に説明する断面円形状の光束に対する測定と同様に行えばよい。

20 投影光学系全体の符号付複屈折特性値を測定するためには、先ず、図 4 B に示すように、1 つの光学部材 L_i についてその有効断面上に中心を O_i とし且つ中心からの半径が互いに相違する複数の同心円 C_{ij} のモデルを仮定する。次に中心 O_i からの半径が r_j である j 番目の同心円 C_{ij} 上にある k 番目の測定点 P_{ijk} の複屈折値を測定する。更に、測定点 P_{ijk} における進相軸の向きと半径方向との関係から符号を付して測定点 P_{ijk} の符号付複屈折値 A_{ijk} とする。

25

ここで、 i は、投影光学系を構成する前記光学部材 L の番号 ($i = 1, 2, \dots$,

- $m; 2 \leq m$) を示す。また、 j は、光学部材 L における光軸に垂直な有効断面上に想定される、光軸を中心とし且つ該光軸からの半径が互いに相違する同心円 C の番号 ($j = 1, 2, \dots, n; 1 \leq n$) を示す。更に、 k は、同心円 C の円周上にある測定点の番号 ($k = 1, 2, \dots, h; 1 \leq h$) を示す。このようにして同一の同心円 C_{ij} 上の所定の測定点 $P_{ij1} \sim P_{ijh}$ における符号付複屈折値 $A_{ij1} \sim A_{ijh}$ を測定する。

次に、下記式に従い、光学部材 L_i における同心円 C_{ij} の円周上にある測定点の符号付複屈折値の相加平均である平均符号付複屈折値 B_{ij} を算出する。

$$B_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^h A_{ijk}}{h} \quad (2)$$

- 次に、このようにして求めた石英ガラス部材の平均符号付複屈折値 B_{ij} が下記式を満たす場合にその石英ガラス部材は、高い光透過性及び耐紫外線性を示し、更に、このような石英ガラス部材を使用した光学系全体は優れた結像性能を示し、このような投影光学系を備える投影露光装置は優れた解像度を示す。

$$-2.0 \leq B_{ij} \leq 2.0 \text{ nm/cm} \quad (1)$$

15

図面の簡単な説明

図 1 A は、符号付複屈折値の概念を示す模式図であり、図 1 B は、図 1 A に示す光学部材内における符号付複屈折値の分布を示すグラフである。

- 図 2 A は、符号付複屈折値の概念を示す別の模式図であり、図 2 B は、図 2 A に示す光学部材内における符号付複屈折値の分布を示すグラフである。

図 3 A は、符号付複屈折値の概念を示す別の模式図であり、図 3 B は、図 3 A に示す光学部材内における符号付複屈折値の分布を示すグラフである。

図 4 A は、光学系を構成する複数の石英ガラス部材を示す側面図であり、図 4 B は、図 4 A の光学系を構成する石英ガラス部材の断面図である。

図 5 は、本発明の石英ガラス部材により構成された投影光学系の一例を示す概略構成図である。

図 6 は、本発明の石英ガラス部材の製造方法の一例を示すフローチャートである。

5 図 7 は、本発明において用いられる合成炉の概略構成図である。

図 8 は、本発明にかかる石英ガラス部材の製造に用いるバーナの一例を示す概略構成図である。

図 9 は、本発明の石英ガラス部材の製造方法の各工程において施される熱処理による石英ガラスバルク内の温度の時間変化の一例を示すプロフィールである。

10 図 10 は、本発明石英ガラス部材により構成された投影光学系の製造方法の一例を示すフローチャートである。

図 11 A は、本発明の投影光学系を構成する光学部材内の符号付複屈折値の測定点を示す光学部材の断面図であり、図 11 B は、図 11 A に示す光学部材内の平均符号付複屈折値の分布を示すグラフである。

15 図 12 A は、本発明の投影光学系を構成する光学部材内の符号付複屈折値の測定点を示す光学部材の別の断面図であり、図 12 B は、図 12 A に示す光学部材内の平均符号付複屈折値の分布を示すグラフである。

図 13 A は、本発明の投影光学系を構成する光学部材内の符号付複屈折値の測定点を示す光学部材の別の断面図であり、図 13 B は、図 13 A に示す光学部材内の平均符号付複屈折値の分布を示すグラフである。

20

図 14 は、本発明の投影露光装置の一例を示す概略構成図である。

図 15 A 及び図 15 B は、図 14 に示す投影露光装置の照明光学系の構成の一例を示す概略構成図である。

図 16 A は、従来の投影露光装置の一例を示す概略構成図であり、図 16 B は
25 図 16 A の投影露光装置に用いられるフライアイレンズの断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、場合により図面を参照しつつ本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一及び相当部分については同一符号を付するものとする。

5 先ず、本発明の石英ガラス部材について説明する。

本発明の石英ガラス部材は、250 nm以下の特定波長を有する光と共に使用される合成石英ガラス製石英ガラス部材であって、石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の水酸基濃度の分布の最大値と最小値との差が50 ppm以下であり、石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所の複屈折値を測定し、複数の複屈折値をその進相軸の向きが光軸との交点に対して放射方向のときを正、前記放射方向に垂直なときを負として求められる複数の符号付複屈折値が $-2.0 \sim +2.0 \text{ nm/cm}$ である。

10

石英ガラス部材内に存在する水酸基は、石英ガラスの構造を安定化させる作用があり、レーザが照射された際に石英ガラス中の酸素欠乏型の欠陥(Vo)($\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ 、ここで、 \equiv は三重結合ではなく、3つの酸素と結合していることを示す)に起因する160 nm付近の吸収帯が石英ガラス部材内に生成することを抑制して石英ガラス部材の耐紫外線性を向上させる作用がある。しかし、その一方で、石英ガラス部材内の水酸基の分布状態は石英ガラス部材内の複屈折の分布に大きな影響を及ぼすことが本発明者らが行なった検討により明らかになっている。

15

20

このような石英ガラス部材内の水酸基濃度及び水酸基の分布状態の制御は、後述するように、石英ガラスバルクを合成する合成工程において、多重管バーナの各管から噴出するガスの種類(原料、酸素又は水素)及びその流量等の噴出条件を適宜調節すると共に、各種の石英ガラスバルクの合成法に応じてその後の具体的な合成処理を適宜調節することにより可能である。例えば、石英ガラスバルクを堆積させるターゲット又は容器と、バーナとの相対的な位置関係や、ターゲッ

25

ト又は容器の回転数を調整しつつ石英ガラスバルクを合成することにより石英ガラス部材内の水酸基濃度及び水酸基の分布状態の制御を行うことが可能である。

上記のように石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の水酸基濃度の分布の最大値と最小値との差が50ppm以下であれば、内部の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内において求められる複数の符号付複屈折値が $-2.0 \sim +2.0 \text{ nm/cm}$ である高い光透過性及び耐紫外線性を有する石英ガラス部材を得ることが容易にできる傾向が大きくなる。また、これらの高い光透過性及び耐紫外線性を有する石英ガラス部材を複数枚使用して構成される光学系においても光学系全体の光透過性の低下が抑制される。更に、複数の石英ガラス部材を用いて光学系を構成する際に、使用する石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の水酸基濃度の分布の最大値と最小値との差が50ppm以下であり、且つ、内部の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内において求められる複数の符号付複屈折値が $-2.0 \sim +2.0 \text{ nm/cm}$ であれば、後述するように、各々の石英ガラス部材の有する符号付複屈折値の分布に基づいて互いの複屈折値の分布が打ち消し合うように容易に配置することができる。

一方、石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の水酸基濃度の分布の最大値と最小値との差が50ppmを超えると、石英ガラス部材内部の複屈折の度合が大きくなると共に複屈折の分布も不均一となり、石英ガラス部材の各製造工程における諸条件、例えば石英ガラスバルクの冷却工程における降温速度等を調整しても複屈折の分布を均一化することが困難となる傾向が大きくなる。

また、本発明の石英ガラス部材が180nm以下の波長を有する真空紫外線レーザと共に用いられる場合、石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の水酸基濃度は10ppb \sim 50ppmであることが好ましい。石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の水酸基濃度が50p

5 p mを超えると、水酸基が150 nm付近に吸収帯を有するため石英ガラス部材の初期透過率が低下する傾向が大きくなる。一方、石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の水酸基濃度が10 ppb未満であると石英ガラス部材の構造が不安定となる傾向が大きくなると共に石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の水酸基濃度の最大値と最小値の差が50 ppmを超える傾向が大きくなる。

10 更に、本発明の石英ガラス部材が180 nm～250 nmの波長を有する紫外線レーザと共に用いられる場合、石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の水酸基濃度は10 ppb～1000 ppmであることが好ましい。石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の水酸基濃度は10 ppb未満であると、180 nm～250 nmの波長を有する紫外線レーザのレーザビームに対して光透過性が低下する傾向がある。一方、石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の水酸基濃度は1000 ppmを超えると、水酸基濃度分布の制御が困難になる。

15 また、本発明者らは、本発明の石英ガラス部材において内部の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内において求められる複数の平均符号付複屈折値 B_{ij} が下記式を満たす場合に、このような光学部材を用いて光学系を構成することにより、光学系の良好な結像性能を得ることができることを見出した。例えば、このような光学系としては、投影露光装置の照射光学系、投影光学系が挙げられ、また、レチクル等に用いることにより、レチクルの長寿命化が達成可能となる。

20
$$-2.0 \leq B_{ij} \leq +2.0 \text{ nm/cm} \quad (1)$$

$$B_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^h A_{ijk}}{h} \quad (2)$$

【式(1)及び(2)中、

i は、前記光学部材Lの番号 ($i = 1, 2, \dots, m; 2 \leq m$) を示し、

j は、前記光学部材 L における光軸に垂直な有効断面上に想定される、前記光軸を中心とし且つ該光軸からの半径が互いに相違する同心円 C の番号 ($j = 1, 2, \dots, n; 1 \leq n$) を示し、

5 k は、前記同心円 C の円周上にある測定点の番号 ($k = 1, 2, \dots, h; 1 \leq k$) を示し、

A_{ijk} は、光学部材 L_i における同心円 C_{ij} の円周上にある k 番目の測定点 P_{ijk} における前記符号付複屈折値を示し、

B_{ij} は、光学部材 L_i における同心円 C_{ij} の円周上にある測定点の符号付複屈折値の相加平均である平均符号付複屈折値を示す]

10 石英ガラス部材内の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内において求められる複数の平均符号付複屈折値 B_{ij} が上記の範囲を超える場合、すなわち、平均符号付複屈折値 B_{ij} が -2.0 nm/cm 未満である場合及び／または平均符号付複屈折値 B_{ij} が $+2.0 \text{ nm/cm}$ を超える場合、光学部材の平均符号付複屈折値 B_{ij} 、更には、符号付複屈折値 A_{ijk} の石英ガラス部材内におけるばらつきが大きいことになる。このような石英ガラス部材から構成された光学系に光を

15 照射した場合、光の通る位置によって符号付複屈折値 A_{ijk} の差が大きいため、光束の波面に乱れを生じ、光学系の結像性能が極端に低下する傾向がある。

更に、本発明の投影光学系は、光学部材 L_i の中心 O_i 周辺の符号付複屈折値が、 0.2 nm/cm 以下であることが好ましい。光学部材に照射される光のほとん

20 とんどは、光学部材の中心部に光軸を持つため、上記の条件を満たす光学部材を用いることにより、中心部に複屈折を有する光学部材を用いた場合と比較して複屈折の影響を大幅に低減することが可能となる。

また、本発明の石英ガラス部材は、複数枚を組にして光学系を構成する場合において石英ガラス部材 L_i において平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向の分布

25 が、中心 O_i 以外に極値を持たないことが好ましい。このように石英ガラス部材の符号付複屈折値の分布が中心以外に極値を持たないものであれば、光学系全体

での符号付複屈折特性値を見積もることが容易であり、個々の部材の複屈折の影響を効果的に打ち消し合って所望の光学性能を得ることが可能となる。

次に、本発明の石英ガラス部材を使用して構成される光学系の一例について説明する。図5は、本発明の石英ガラス部材を使用して構成される投影光学系の一例を示す概略構成図である。

図5に示す投影光学系1000は、第1物体としてのレチクルR側より順に、正のパワーの第1レンズ群G1と、正のパワーの第2レンズ群G2と、負のパワーの第3レンズ群G3と、正のパワーの第4レンズ群G4と、負のパワーの第5レンズ群G5と、正のパワーの第6レンズ群G6とから構成されている。そして、物体側（レチクルR側）及び像側（ウエハW側）においてほぼテレセントリックとなっており、縮小倍率を有するものである。また、この投影光学系のN.A.は0.6、投影倍率が1/4である。

この投影光学系においては、L45、L46、L63、L65、L66、L67の6箇所、色収差を補正する目的でフッ化カルシウム単結晶を用いる。

上記の本発明の石英ガラス部材により構成された投影光学系は、先に述べた(1)～(2)式の算出法により、各光学部材L11～L610について光軸AXとの交点を中心とする光軸AXに垂直な面内の平均符号付複屈折値の分布を計測し、更に以下に説明する光学系全体の符号付複屈折特性値Hを算出して、この光学系全体の符号付複屈折特性値Hが $-0.5 \sim +0.5 \text{ nm/cm}$ となる配置条件を満たすように各光学部材が互いに組み合わされている。

ここで、本発明の石英ガラス部材により構成された光学系における「光学系全体の符号付複屈折特性値H」について図4A及び図4Bに基づき説明する。

先ず、下記式に従い、各石英ガラス部材Liごとに計測された平均符号付複屈折値 B_{ij} と石英ガラス部材Liの見かけの厚み T_i との積である平均符号付複屈折量を示し E_{ij} を算出する。

$$E_{ij} = B_{ij} \times T_i \quad (3)$$

ここで、 T_i は、石英ガラス部材 L_i の見かけの厚みを示す。この見かけの厚みとしては、石英ガラス部材 L_i の有効断面内の厚みの平均値、又は、光学系内に配置した場合に石英ガラス部材 L_i の上下の位置に組み合わされる他の部材とのマッチングによる実効的な厚みのどちらかが適宜選択されることになる。

- 5 次に、下記式に従い、光学系全体における平均符号付複屈折量 E_{ij} の総和を総光路長 D で除した符号付複屈折値の平均変化量 G_j を算出する。

$$G_j = \frac{\sum_{i=1}^m E_{ij}}{D} \quad (4)$$

ここで、 D は、下記式で表される光学系全体の見かけの総光路長を示す。

$$D = \sum_{i=1}^m T_i \quad (5)$$

- 10 次に、下記式に従い、光学系全体における符号付複屈折値の平均変化量 G_j の総和を同心円の数 n で除した光学系全体の符号付複屈折特性値 H を算出する。

$$H = \frac{\sum_{j=1}^n G_j}{n} \quad (6)$$

このようにして求めた光学系全体の符号付複屈折特性値 H が下記式を満たす場合にその光学系全体は優れた結像性能を示し、このような光学系を備える投影露光装置は優れた解像度を示すことになる。

15

$$-0.5 \leq H \leq +0.5 \text{ nm/cm} \quad (7)$$

各石英ガラス部材を上記の符号付複屈折値に基づく配置条件を満たすように組み合わせることにより、個々の石英ガラス部材の有する複屈折値の不均一な分布を進相軸の向きに注目して定量的に評価することができ、更に石英ガラス部材の複屈折値の分布が互いに打ち消し合うようにそれぞれの符号付複屈折値から光学系全体の符号付複屈折特性値を定量的に見積もりながら光学系を組み上げること

20

が可能となるので、良好な結像性能を有する投影光学系を得ることができる。

また、本発明の石英ガラス部材により構成された投影光学系は、石英ガラス部材が、投影光学系全体の実効光路に基づく符号付複屈折値のストレール (Strehl) 値が 0.93 以上となる配置条件を更に満たすように互いに組み合わせられていることが好ましい。

本発明者らは石英ガラス部材内の複屈折の分布の評価について、石英ガラス部材有効断面の中心及びその周辺部の実効光路を考慮した符号付複屈折値のストレール強度を用いることが有効であることを見出した。本発明者らによりはじめて導入された複屈折のストレール値は、有効断面を通過する光線の実効光路を考慮しているため、光学系全体の符号付複屈折特性値による評価とあわせることにより、石英ガラス部材内の更に精密な複屈折の分布の評価を行うことができる。

この符号付複屈折値のストレール値による各石英ガラス部材の配置条件は下記式に基づいて表現される。

$$0.93 \leq S \quad (8)$$

$$S = \prod_{i=1}^m S_i \quad (9)$$

$$S_i = 1 - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma^2}{2} + \frac{|X|^2}{4} \right) \quad (10)$$

[式 (7) ~ (9) 中、 λ は光源の波長を示す。 λ は、光学系全体の光線追跡試験により石英ガラス部材 L_i について得られる実効光路に基づく符号付複屈折値の有効半径方向に対する分布から決定される符号付複屈折値の平均値を示す。 σ は、光学系全体の光線追跡試験により石英ガラス部材 L_i について得られる実効光路に基づいた符号付複屈折値の有効半径方向に対する分布から決定される符号付複屈折値の標準偏差を示す。 S_i は、各石英ガラス部材 L_i ごとの実効光路に基づ

いた符号付複屈折値のストレール (Strehl) 強度を示す。Sは、各石英ガラス部材 L_i を全て組み合わせた場合における光学系全体の実効光路に基づいた符号付複屈折値のストレール強度を示す。]

また、本発明の石英ガラス部材により構成された光学系は、各石英ガラス部材 L_i において平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向における分布曲線の勾配の最大値 F_i が、半径方向の幅 10 mm 当たり 0.2 nm/cm 以下であることが好ましい。このような石英ガラス部材を用いて光学系を構成することにより、光学系良好な結像性能を得ることができる。更にこのような光学系を投影露光装置に備えた場合には、ウェハ面全体にわたって均一な解像度が得られる。平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向における分布曲線の勾配の最大値 F_i が大きいということは、石英ガラス部材の平均符号付複屈折値 B_{ij} 、更には、符号付複屈折値 A_{ijk} のばらつきが大きいことになる。平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向における分布曲線の勾配の最大値 F_i が、半径方向の幅 10 mm 当たり 0.2 nm/cm より大きい石英ガラス部材に光を照射した場合、光の通る位置によって符号付複屈折値 A_{ijk} の差が大きいため、光束の波面に乱れを生じ、光学系の結像性能が極端に低下する傾向がある。

次に、本発明の石英ガラス部材の製造方法及び本発明の石英ガラス部材により構成された光学系の製造方法について説明する。なお、ここでは、石英ガラス部材により構成された光学系としては、投影露光装置に使用される投影光学系を例に説明する。

図6は、本発明の石英ガラス部材の製造方法の一例を示すフローチャートである。

図示の通り、本発明の石英ガラス部材により構成された投影光学系の製造方法は、主として石英ガラスバルク（石英ガラスインゴット）を合成する石英ガラスバルク合成工程 100 と、合成した石英ガラスバルクを冷却する石英ガラスバルク冷却工程 120 と、冷却した石英ガラスバルクを熱処理する石英ガラスバルク

熱処理工程 140 と、熱処理済みの石英ガラスバルクから石英ガラス部材の切り出しを行う石英ガラスバルク切断工程 160 と、切り出した石英ガラス部材の熱処理を行う石英ガラス部材の熱処理 180 とから構成されている。

5 一般的な光学ガラスの場合、部材内部に発生する歪を低減する手法として、一般に溶融後固化したガラスに対して徐冷操作が行われる。これは、溶融後固化したガラスをゆっくりとした速度で温度を下げることににより、部材内部に残留する永久歪 (permanent strain) を取り除く操作である。多成分系の光学ガラスにおいては、例えば歪点 (strain point) 以上の十分に高い温度、(光学ガラスの場合通常数百℃) で所定時間保持し、その後できる限り遅い冷却速度で冷却することにより、ほぼ無歪 (strain free) に近いガラスを得ることができる。

10 このような徐冷操作を行なうことができる理由は、一般的な光学ガラスの製造においては、ガラス熔解 (glass melting) 時に均質化を目的として溶融状態になったガラスを白金製の攪拌翼などを用いて攪拌を行うため、ガラスが完全に均質化され、ガラス内に熱膨張率などの熱的物性の偏りが存在しない状態を作り出すことが可能なためである。従って、無限に長い時間でガラスを準静的に冷却することができれば理論上は光学ガラス内の歪をゼロにすることが可能になる。

15 しかし、石英ガラスの場合は、このような熔解により得られた光学ガラスとは全く異なる挙動を示すことがわかった。石英ガラスは、その熱膨張率が一般的な光学ガラスより一桁小さい。そのため、石英ガラスは、その内部における歪の度を光学ガラスよりもはるかに容易に低減することが可能なはずである。しかし、それにもかかわらず、石英ガラスは、上記の徐冷操作を行い、光学ガラス並の非常に遅い冷却速度で冷却した場合であってもその内部に歪が残留してしまい、十分に除去できない場合が多く見られるのである。

20 これは、石英ガラスの合成工程における熱処理や合成工程とほぼ同等の温度領域において施されるその他の熱処理の際に、通常の徐冷操作を行ってもそれを取り去ることができない程度の石英ガラス内の不均一な温度分布、石英ガラス内の

不均一な不純物の分布、或いは SiO_2 の不均一な構造分布が発生しているからであると考えられる。例えば、石英ガラスバルク内部に不純物が不均一な状態で分布していると、これに起因した不均一な熱膨張率分布が石英ガラスバルクの内部に生じる。そのため、石英ガラスバルクを十分に時間をかけて冷却しても、この不均一な熱膨張率分布に起因する収縮の程度の差が内部に生じてしまうため、歪を生じてしまう。

更に、石英ガラスは粘性が低下する温度が非常に高く、また、熔融温度と揮発を起こす温度が近く、熔融状態を得ようとするとき石英ガラスの揮発が激しく進行するようになるため、光学ガラスのように、攪拌翼を用いるような完全な均質化を行う事ができない。

従って、本発明の石英ガラス部材の製造方法では、石英ガラスバルクを得る合成工程の段階において、できる限りその内部に含まれる不純物や SiO_2 の構造分布の分布状態を均一にして、より均質な石英ガラスバルクを合成することを意図した。

まず、石英ガラスバルク合成工程 100 について説明する。

本発明の石英ガラス部材により構成された投影光学系に用いられる石英ガラス部材は、例えば、a) ケイ素化合物を酸水素火炎中で加水分解し、得られたガラス微粒子をターゲット上に堆積させると同時に透明ガラス化を行い、透明石英ガラスを得る方法と、b) ケイ素化合物を酸水素火炎中で加水分解してガラス微粒子（いわゆるスート）を得、該ガラス微粒子を堆積させて多孔質ガラス（いわゆるスート体）を形成して該多孔質ガラスを軟化点（好ましくは融点）近傍以上の温度で透明化させ、透明石英ガラスを得る方法等を用いて合成する。

a) の方法は直接法、b) の方法はスート法と呼ばれる。ここで、a) のスート法における多孔質ガラスの形成方法は特に限定されず、VAD法、OVD法、ゾルゲル法などが用いられる。

上記の直接法及びスート法において、原料に用いるケイ素化合物としては、ヘ

キサメチルジシロキサン (HMD S)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (O M C T S)、テトラメチルシクロテトラシロキサン (T M C T S) 等のシロキサン類、メチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン等のシラン類、等の有機ケイ素化合物； SiCl_4 、 SiHCl_3 等のケイ素の塩化物； SiF_4 、 Si_2F_6 等のケイ素のフッ化物；その他 SiH_4 、 Si_2H_6 等のケイ素化合物が挙げられる。これらのケイ素化合物の中でも、有機ケイ素化合物及びケイ素のフッ化物を用いることは、石英ガラスへの塩素の混入量が低減され、耐紫外線性の優れた石英ガラスが得られる傾向にあるので好ましい。

以下に、直接法（火炎加水分解法とも呼ばれる）により石英ガラス部材を製造する方法を説明する。

図7に、本発明において用いられる石英ガラスインゴット470を合成するための合成炉400を示す。

石英製バーナ410は多重管構造となっており、炉の上部からターゲット420にその先端部を向けて設置されている。炉壁は炉枠440及び耐火物430により構成されており、観察用の窓（図示せず）、I Rカメラ監視用窓450、及び排気管460に接続された排気口490が設けられている。炉の下部には、石英ガラスインゴット470形成用のターゲット420が配設されており、ターゲット420は支持軸480を介して炉の外にあるXYステージ（図示せず）に接続されている。支持軸480はモータにより回転可能とされており、XYステージはX軸サーボモータおよびY軸サーボモータによりX方向およびY方向に2次元的に移動可能とされている。

次に、図7における多重管構造を有するバーナ410の一例を図8に概略的に示す。図8のバーナは、中心部に配置された第一の管601と、第一の管の周囲に同心円状に配置された第二の管602と、第二の管の周囲に同心円状に配置された第三の管603と、第三の管の周囲に同心円状に配置された第四の管604と、第四の管の外周と該第四の管の内周との間に配置された複数の第五の管60

5 と、第四の管の周囲に同心円状に配置された第六の管 6 0 6 と、該第四の管の外周と該第六の管の内周との間に配置された複数の第七の管 6 0 7 と、を備えたものである。

5 ここで、原料がハロゲン化ケイ素の場合、第一の管 6 0 1 からは窒素、ヘリウム、酸素、水素等のキャリアガスで希釈されたハロゲン化ケイ素が噴出される。なお、ハロゲン化ケイ素が常温で液体の場合にはこれを加熱してガス化させ、また、常温で気体の場合はそのままマスフローコントローラを用いて流量制御して、
10 それぞれキャリアガスと共に第一の管 5 0 1 に導入される。また、原料が有機ケイ素化合物の場合、マスフローコントローラで流量制御をしながらペーパライザによりガス化した後、窒素、ヘリウム等のキャリアガスと共に第 1 の管 6 0 1 に導入される。ここで、ケイ素化合物の種類に応じて、酸素ガス又は水素ガスが第二の管 6 0 2 から第七の管 6 0 7 までの管の所定の管から所定の条件（流量、流速等）で噴出される。具体的には、ハロゲン化ケイ素を原料に用いた場合には、
15 内側、すなわち第二の管 6 0 2 から順に酸素、水素、水素、酸素、水素、酸素を噴出させることによって、本発明にかかる石英ガラスを好適に得ることができる。また、有機ケイ素化合物を原料に用いた場合には、内側、すなわち第二の管 6 0 2 から順に水素、酸素、水素、酸素、水素、酸素を噴出させることによって、本発明にかかる石英ガラスを好適に得ることができる。

20 なお、図 8 においては、同心円上に配置された五重の管とそれらの管の間に配置された複数の細管とを備えたバーナについて説明したが、同心円上に配置された七重の管とそれらの管の間に配置された複数の細管とを備えたバーナを用いることによって、本発明にかかる石英ガラス部材を好適に得ることができる。

25 バーナ 4 1 0 から酸素含有ガス、水素含有ガスが噴出され、これが混合され火炎を形成する。この火炎中に原料のケイ素化合物をキャリアガスで希釈してバーナの中心部から噴出させると、原料が加水分解されて石英ガラス微粒子（スート）が発生する。これを、回転、揺動するターゲット上に堆積させ、これと同時に溶

融・ガラス化することにより、透明石英ガラスのインゴットが得られる。このとき、インゴット上部は火炎に覆われており、インゴット上部の合成面の位置を常にバーナから等距離に保つようにターゲットがZ方向に引き下げられる。

この石英ガラスバルク合成工程 1 0 0 において、多重管バーナの各管から噴出
5 するガスの種類（原料、酸素又は水素）及びその流量等の噴出条件を適宜調節することにより、石英ガラスバルク内の水酸基濃度及び水酸基の分布状態の制御を行なうことができる。

具体的には、多重管バーナ 4 1 0 の各管から噴出するガスの種類（原料、酸素
又は水素）及び流量等の噴出条件を適宜調節する他に、ターゲット 4 2 0 を揺動
10 幅がインゴット直径の 1 0 ～ 5 0 % 以下、揺動速度 1 0 0 mm / s e c 以下で揺動運動させる。ターゲット 4 2 0 の揺動幅が 1 0 % 未満であると得られる石英ガラスバルク内部の水酸基濃度のばらつきが大きくなる傾向にあり、また、揺動幅が 5 0 % を越えると石英ガラスバルクの形成が困難になる傾向にある。更に、揺動速度が 1 0 0 mm / s e c を越えると石英ガラスバルクの形成が困難となる傾向
15 にある。なお、ターゲット 4 2 0 の揺動運動の向きが反転するとき、その揺動速度は 0 mm / s e c となる。このように、ターゲット 4 2 0 の揺動運動を行なう目的の一つとして、バーナ 4 1 0 からの酸水素火炎の化学的組成上、ターゲット上に形成される石英ガラスバルク 4 7 0 の SiO_2 構造の中に水酸基がある程度の濃度と分布を有して含有されることが挙げられる。そのため、バーナ 4 1
20 0 とターゲット 4 2 0 上の石英ガラスバルク 4 7 0 が形成される合成面（石英ガラスバルク上部の酸水素火炎にさらされる面）の位置関係を常に一定の条件の下で変化させることにより、ターゲット 4 2 0 上に形成される石英ガラスバルク 4 7 0 内に水酸基を均一に分散させ、不均一な分布を防止する。このようなターゲット 4 2 0 の揺動運動により、バーナ 4 1 0 により加熱されるターゲット上に
25 形成される石英ガラスバルク 4 7 0 の合成面の位置が常に変化するので、石英ガラスバルク 4 7 0 内の水酸基などの不純物の分布の均一化を行なうことのみなら

ず、温度分布も均一化も効果的に行なうことができるようになる。その結果、石英ガラスバルク合成工程 100 において規定される石英ガラスバルク内の SiO_2 の構造分布もより効果的に均一化される。なお、ターゲット 420 は回転運動のみを行い、バーナ 410 側を X Y 揺動運動させても良く、この場合にも同等の作用効果が得られる。

また、ターゲット 420 の X Y 揺動運動を行わない場合は、バーナ 410 から噴出されるガスの酸水素比率を理論空燃比の 1 : 2 より水素過剰側で燃焼させることにより、石英ガラスバルク内の温度分布及び水酸基濃度分布を均一化することができる。更に、ターゲット 420 上に形成される石英ガラスバルクの酸水素火炎の当たる部位をターゲット 420 の中心から 5 mm 以上、より好ましくは 15 mm 以上オフセットさせることにより、石英ガラスバルク内の水酸基濃度分布、 SiO_2 の構造分布を均一化することができる。このオフセット量を大きくすることにより、石英ガラスバルクの合成面の中央部に原料ガスが集中して供給されるのを防ぐことができ、石英ガラスバルクの合成面の温度が低下する現象を防ぎ、石英ガラスバルクの合成面内の水酸基濃度分布や温度分布を均一に保つことができる。なお、複数のバーナを用いて合成を行うことにより、原料ガスが石英ガラスバルクの合成面の中央に集中して供給されるのを防ぐことができ、1 つのバーナでオフセットを行つたときと同様の効果が得られる。

更に、ターゲット 420 の回転数は、7.0 ~ 50 rpm とすることが好ましい。このようにすることにより、石英ガラスバルクの合成面内の水酸基濃度分布を効果的に均一化することが可能となる。ターゲット 420 の回転数が、50 rpm を超えると、ターゲット上に堆積される石英ガラス微粒子が減少してしまうという不具合が生じる。一方、7.0 rpm 未満であると、ターゲット上に石英ガラス微粒子を均一に堆積させることが困難となる傾向が大きくなる。

上記の石英ガラスバルクの合成面内の水酸基濃度分布を効果的に均一化するためのターゲット 420 の最適な回転数は、ターゲット上に堆積される石英バルク

の直径の大きさにも依存する。例えば、ターゲット上に堆積される石英バルクの直径の大きさが200mm以下の場合には、ターゲット420の回転数は、20～50rpmとすることが好ましい。この場合には、石英バルクの直径の大きさが比較的小さいので、ターゲット420の回転数が20rpm未満となると、ターゲット上に石英ガラス微粒子を均一に堆積させることが困難となる傾向が大きくなり、ひいては石英ガラスバルクの合成面内の水酸基濃度分布を均一化することができなくなる。また、ターゲット上に堆積される石英バルクの直径の大きさが200mmを超える場合には、ターゲット420の回転数は、7.0～20rpmとすることが好ましい。この場合には、石英バルクの直径の大きさが比較的大きいので、ターゲット420の回転数が、20rpmを超えると、ターゲット上に堆積される石英バルクの外周部の周速度が速くなりすぎる為、ターゲット上に堆積される石英ガラス微粒子が減少してしまうという不具合が生じる。なお、直径の大きさが200mm以下の石英バルクを合成し、これを成形して直径200mmを超える部材を製造する場合には、石英ガラスバルクの成長方向に沿って圧力変形或いは熱変形させて大口径化することにより、合成時に得られる水酸基濃度分布の状態を維持した部材を製造することができる。

更に、石英ガラス部材の有効断面の中心周辺の符号付複屈折値が $-0.2 \sim +0.2 \text{ nm/cm}$ である石英ガラス部材を得る方法としては、大口径の石英ガラスバルクを製造し、ここから所望の口径の石英ガラス部材を切り出すことが最も簡易な方法である。この場合、石英ガラスバルクと、石英ガラス部材の幾何学的中心を一致させることが必要となる。大口径の石英ガラスバルクは、口径の小さい石英ガラスバルクと比較して符号付複屈折値の分布がフラットとなる傾向があるため、ここから切り出された石英ガラス部材内の複屈折の分布もフラットとなる。これは、石英ガラスバルクの合成面中央部の温度勾配が、石英ガラスバルク側面に近い合成面周辺部の温度勾配より小さいことによると考えられる。

更に、有効断面の中心周辺以外に符号付複屈折値の分布の極値を持たない石英

ガラスを得る際もやはり大口径の石英ガラスバルクを製造し、その符号付複屈折値の分布を確認して中心部以外に複屈折を持たないように石英ガラス部材を切り出す。あるいは、複屈折が緩和される十分に高い温度で保持した後、徐々に冷却するアニール操作を行うことにより、中心部の複屈折が 0.2 nm/cm 以下で、

5 中心部以外に極値を持たない符号付複屈折値の分布を有する石英ガラス部材を得ることができる。

符号付複屈折値の最大値と最小値の差が 2.0 nm/cm 以下、あるいは符号付複屈折値の半径方向に対する符号付複屈折値の分布の勾配の最大値が、幅 10 mm に対して 0.2 nm/cm 以下といった、部材内の符号付複屈折値の分布の

10 ばらつきの小さい石英ガラス部材を得る際にも大口径の石英ガラスバルクから切り出す方法や複屈折を緩和するようなアニール操作を行うことが効果的である。また、石英ガラスバルク合成工程の石英ガラスバルク上部（合成面）の温度分布を最適化する等、合成条件を制御することによっても、符号付複屈折値のばらつきを小さくすることが可能である。

15 次に、図6に示す石英ガラスバルク冷却工程120について説明する。

石英ガラスバルク合成工程120においては、 $1500 \sim 1800^\circ\text{C}$ の温度領域における降温速度を $5 \sim 10^\circ\text{C/min}$ に制御し、 $0.01 \sim 0.15 \text{ MPa}$ (abs)の圧力領域における不活性ガス雰囲気中において前記石英ガラスバルクを冷却する。

20 合成した石英ガラスバルクは、 1800°C 以上の高温領域において粘性変形をさせることができる。そしてこの石英ガラスバルクを 1800°C 以下に冷却する際に、冷却速度を制御することで一般の光学ガラスのように攪拌できないまでも、石英ガラスバルク内の水酸基等の不純物の分布状態及び SiO_2 の構造分布状態の均質化をある程度行うことができる。このような高温の温度領域で一旦生成した石英ガラスバルク内の不純物の分布、或いは石英ガラスバルク内の SiO_2 の構造分布は、 1200°C 未満の温度領域における徐冷操作では完全に消すことが

25

できない。そのため、 1200°C 以上の高温の温度領域における熱処理におけるが最終的な石英ガラスバルク内の複屈折の分布状態を決定する。

本発明者らは、 $1500\sim 1800^{\circ}\text{C}$ の温度領域における冷却速度、より好ましくは $1550\sim 1650^{\circ}\text{C}$ の温度領域における冷却速度が、石英ガラス部材内部の複屈折の大きさ及びその分布状態を左右する大きな要因であることを見いだした。

石英ガラスバルク合成工程の段階で生成した石英ガラスバルク内の水酸基濃度分布や SiO_2 の構造分布は、その後の熱処理や均質化工程において完全に消去する事はできないが、石英ガラスインゴットを冷却する際の温度管理を行うことにより、内部に発生する複屈折の度合いの小さい石英ガラスバルクを得ることができる。特に重要なのは $1500\sim 1800^{\circ}\text{C}$ の温度領域における冷却速度、より好ましくは $1550\sim 1650^{\circ}\text{C}$ の温度領域における冷却速度であり、この温度領域における冷却速度を $0.1\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ として制御し、 $0.01\sim 0.15\text{ MPa (abs)}$ の圧力領域における不活性ガス雰囲気中において石英ガラスバルクを冷却することにより、石英ガラスバルク内の水酸基濃度分布や合成工程において規定される石英ガラスバルク内の SiO_2 の構造分布をある程度緩和させることができる。また、石英ガラスバルク冷却工程において、石英ガラスバルクに不必要な圧縮応力や引っ張り応力がかかることを防止するために、石英ガラスバルクの成形ワク (molding frame) 及び成形容器 (molding vessel) を設けずに、石英ガラスバルクは合成炉内に平置き (自己保持) にすることが好ましい。

ここで、 $1500\sim 1800^{\circ}\text{C}$ の温度領域の熱履歴が支配的であるため、 1800°C を超える温度領域においては、冷却速度を上記の条件で制御してもその影響は小さい。また、 1500°C 未満の温度領域の熱履歴は、後の石英ガラス部材熱処理工程 180 におけるアニール処理で調整可能であるため、 1500°C 未満の温度領域においては、冷却速度を上記の条件で必ずしも制御する必要はない。また、 $1500\sim 1800^{\circ}\text{C}$ の温度領域における冷却速度が、 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$

未満であると、失透等の不具合が生じ、一方、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ を超えると歪の不具合が生じる。更に、この石英ガラスバルク冷却工程における不活性ガスの分圧が、 0.01MPa 未満であると、脱ガス等の不具合が生じ、一方、 0.15MPa を超えると歪の不具合が生じる。

- 5 なお、図6には図しないが、合成炉内での石英ガラスバルクの温度を調整できない場合、石英ガラスバルクをこの冷却速度以上で冷却させざるを得ない場合或いは、装置上の制約で、石英ガラスバルク冷却工程における温度制御が充分に行えない場合には、石英ガラスバルクを室温まで一旦冷却して、合成炉から石英ガラスバルクを取り出した後、所定の熱処理装置において再度 1800°C 以上の所定温度まで昇温し、 $1500\sim 1800^{\circ}\text{C}$ の温度領域における冷却速度を $0.1\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ として冷却しても良い。この場合にも、内部の複数の測定点における平均符号付複屈折値が $-2.0\sim +2.0\text{nm}/\text{cm}$ である石英ガラス部材を得ることができる。なお、上記の説明において、石英ガラスバルクを再度 1800°C 以上の所定温度まで昇温した際に、例えば、昇温速度が比較的速い場合など、石英ガラスバルクの内部温度を当該所定の温度に均一化する必要がある場合には、必要に応じて所定時間保持してもよい。
- 10
- 15

- 20 以上のように合成工程あるいは合成後の冷却工程において、 1800°C 以上の温度から冷却する際の冷却速度を制御することにより、内部の複数の測定点における平均符号付複屈折値が $-2.0\sim +2.0\text{nm}/\text{cm}$ である石英ガラス部材を得ることができる。

次に、図6に石英ガラスバルク切断工程160としてに示すように、熱処理済みの石英ガラスバルクを切り出して所望の形状及び大きさを有する石英ガラス部材を得る。

次に、図6に示す石英ガラス部材熱処理工程180について説明する。

- 25 石英ガラスバルク切断工程160において、切り出した石英ガラス部材を、急速加熱→短時間保持→急速冷却といった熱処理を施して石英ガラス部材内の符号

付複屈折値のばらつきを抑制する。例えば、先ず、切り出した石英ガラス部材を 1 2 0 0 °C 以下の所定温度にまで昇温する。次に、必要に応じてその所定温度において切り出した石英ガラス部材の温度を所定時間保持して当該石英ガラス部材の内部温度を均一化する。次に、1 2 0 0 °C 以下の所定温度領域における冷却速度を所定値に制御して冷却して、切り出した石英ガラス部材をアニール処理する。5
なお、上記の「1 2 0 0 °C 以下の所定温度」とは、一般に徐冷点と呼ばれる 1 0 0 0 °C ~ 1 2 0 0 °C の温度領域ないの温度である。アニール処理は、石英ガラスバルク内の複屈折の大きさを低減し、その分布状態を均一化する効果があるが、1 5 0 0 ~ 1 8 0 0 °C の温度よりも高温の熱履歴による歪分布を完全に均一化することはできない。また、アニール処理後の冷却速度が速いと、熱応力による歪が石英ガラスバルク内に残存する現象が起こるため、好ましくは 6 0 0 °C 付近までの冷却速度を 1 °C / 分以下、さらに好ましくは 0 . 5 °C / 分以下とする。10

このようにして、図 5 に示した光学系を構成する様々な形状を有する石英ガラス部材の候補が製造される。すなわち、例えば、図 5 に示した投影光学系を製造する場合、図 5 に示した石英ガラスレンズ L 1 1 に対して同じ形状と大きさを有する複数枚の石英ガラスレンズが製造される。15

ここで、本発明の石英ガラス部材の製造方法は、上記のように石英ガラスバルクを得る段階で石英ガラスバルクの内部の水酸基濃度分布と SiO_2 の構造分布を所望の状態に制御する場合の他に、先ず、内部の水酸基濃度分布の制御のみを施した石英ガラスバルクを製造し、更に、石英ガラスバルクを切断して部材の原形を製造した後に当該部材の原形に熱処理を施す場合もある。20

この場合の石英ガラス部材の製造方法について、図 6 に従い説明する。先ず、石英ガラスバルク合成工程 1 0 0 において、複数の管を有するバーナを備えた合成炉を使用して、バーナの複数の管から原料と燃焼ガスとを噴出させることにより原料を酸水素火炎中で加水分解し、内部における所定の面内の複数の箇所において測定される水酸基濃度の最大値と最小値との差が 5 0 p p m 以下となる石英25

ガラスバルクを合成する。次に、石英ガラスバルク冷却工程 120 において、石英ガラスバルクを合成炉内に保持した状態で冷却速度を制御せずに当該石英ガラスバルクを合成炉の外部環境温度との温度差に基づき冷却する。次に、石英ガラスバルク切断工程 160 において、石英ガラスバルクを切り出して所望の形状及び大きさを有する石英ガラス部材を得る。

そして、このようにして得られた内部の水酸基濃度分布のみ所望の状態に制御された石英ガラス部材を後段の石英ガラス部材処理工程 180 において以下のよう
に熱処理する。まず、図 6 に図示しない石英ガラス部材第一熱処理工程において、石英ガラス部材を 0.01~0.15 MPa (abs) の圧力領域における不
活性ガス雰囲気中に置き、例えば、1~10°C/min の昇温速度に制御して当
該石英ガラス部材を 1600~2300°C の間の所定の温度にまで昇温させる。
次に、石英ガラス部材第二熱処理工程において、石英ガラス部材を 0.01~0.15 MPa (abs) の圧力領域における不活性ガス雰囲気中に置き、当該石英
ガラス部材を 1500~1800°C の温度領域における冷却速度を 5~10°C/min
に制御して冷却する。このようにすることにより、光軸との交点を中心とする
光軸に垂直な面内の複数の箇所において測定される水酸基濃度の最大値と最小
値との差が 50 ppm 以下であり、光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内
の複数の箇所において測定される複数の複屈折値とその進相軸の向きとに基づい
て求められる複数の符号付複屈折値が -2.0~+2.0 nm/cm である石英
ガラス部材を得る事ができる。

なお、石英ガラス部材処理工程 180 は、必要に応じて以下の熱処理工程をも
うけてもよい。すなわち、石英ガラス部材第一熱処理工程と石英ガラス部材第二
熱処理工程との間に、石英ガラス部材を 1600~2300°C の保持温度におい
て所定時間保持することにより、昇温された石英ガラス部材の内部温度を十分均
一化する石英ガラス部材第三熱処理工程を設けてもよい。この石英ガラス部材第
三熱処理工程を含む場合の石英ガラス部材処理工程 180 に基づく熱処理による

石英ガラスバルク内の温度の時間変化の一例を示すプロフィールを、図9に示す。

上記の本発明の石英ガラス部材により製造した石英ガラス部材を紫外線あるいは真空紫外線レーザ用の光学部材として用いる場合には、石英ガラス中に含まれる水素分子濃度が 5×10^{17} 個/cm³以上であることが好ましい。石英ガラス部材内の水素濃度を制御して水素分子を多く含む石英ガラス部材得る方法が提案されているが、合成後に500℃以上の温度領域における高温熱処理を行うことにより石英ガラス部材中に含まれる水素分子が石英ガラス表面から抜けてしまうことがある。そこで、本発明においては、上記の各工程において、例えば、水素ドーブ等の目的で行う熱処理やアニール処理などの石英ガラスバルク或いは石英ガラス部材を昇温する必要がある場合には、好ましくは1℃/分以上、さらに好ましくは2℃/分の速度で昇温することすることで、拡散により石英ガラス表面から水素分子が放出されるのを防止する。なお、先に述べたように、水素ドーブ等の目的で行う熱処理やアニール処理後の冷却速度は、熱応力による歪が石英ガラス内部に残存する現象を防止するため、好ましくは600℃付近までの降温速度を1℃/分以下、さらに好ましくは0.5℃/分以下とする。

更に、得られる石英ガラスバルクが脈理(striae)を有する場合であっても、本発明に従い石英ガラスバルクを熱処理することにより、石英ガラスバルク内のSiO₂の構造分布と水酸基濃度分布を所望の状態に保持すると同時に脈理も除去することが可能となる。すなわち、先ず、室温の状態に置かれた脈理を有する石英ガラスバルクを、合成炉内において酸水素バーナで再び加熱するか又は雰囲気炉内に移して再び加熱することにより、合成工程における温度に近い1800℃以上の温度領域まで昇温し、石英ガラスバルクの粘性変形を伴う均質化操作を行う。次に、必要に応じて1800℃以上の温度領域で所定時間保持する。次に、1500～1800℃の温度領域における冷却速度を10℃/minに制御して冷却する。その後、必要に応じて1200℃以下の所定の温度領域において石英ガラスバルクのアニール処理を施す。例えば、1000～600℃までの温

度領域における冷却速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ に制御して冷却する。

また、得られる石英ガラス部材が脈理 (striae) を有する場合であっても、上記の説明と同様に本発明に従い石英ガラス部材を熱処理することにより、石英ガラス部材内の SiO_2 の構造分布と水酸基濃度分布を所望の状態に保持すると同時に脈理も除去することが可能となる。

更に、本発明の石英ガラス部材が 180 nm 以下の波長を有する真空紫外線レーザと共に用いられる場合、先に述べたように、石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の水酸基濃度は $10\text{ ppb} \sim 50\text{ ppm}$ であることが好ましい。このような石英ガラス部材は、スート法のうち VAD 法により製造することができる。

すなわち、ケイ素化合物を酸水素火炎中で加水分解してガラス微粒子 (スート) を得、前記ガラス微粒子をターゲット上に堆積させて多孔質ガラス (スート体) を形成させて、得られた多孔質ガラスに脱水処理を施した後、これを軟化点 (好ましくは融点) 近傍以上の温度で透明化させて石英ガラスインゴットを得る方法である。

実際には、多重管構造を有するバーナを用いて、各管から噴出するガスの種類 (原料、酸素又は水素) 及びその噴出条件 (流量、流速等) を適宜調節して石英ガラス微粒子を合成する。

ここで、この製造方法により得られた石英ガラスのフッ素含有量は $0.5\text{ wt}\%$ 以上であることが好ましく、また、フッ素含有量の分布は最大値と最小値との差が $1.0\text{ wt}\%$ 以下であることが好ましい。フッ素含有量が $0.5\text{ wt}\%$ 未満であると厚さ 1 cm 当たりの内部吸収が $5\%/ \text{cm}$ を越える等十分な光透過性が得られない傾向にあり、また、フッ素含有量の分布において最大値と最小値との差が $1.0\text{ wt}\%$ を越えると透過率のばらつきが増大する傾向にある。

石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の水酸基濃度は、以下のようにして測定する。

はじめに、中心より、半径方向にテストピースを切り出し、厚さ 10 mm に研磨する。次に、赤外分光光度計を使用して水酸基の吸収波長である 1380 nm または、2730 nm の吸収量を測定し、水酸基濃度分布を計算して求める。なお、製造工程の再現性が良好な場合には、石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の水酸基濃度は、或いは得られる石英ガラス部材ごとに毎回行う必要はない。

図 10 は、本発明の石英ガラス部材により構成された光学系の製造方法の一例を示すフローチャートである。

図示の通り、本発明の石英ガラス部材により構成された投影光学系の製造方法は、主として石英ガラス部材を製造するステップ 200 と、得られた石英ガラス部材内の符号付複屈折値 A_{ijk} を測定するステップ 230 と、得られた符号付複屈折値 A_{ijk} から平均符号付複屈折値 B_{ij} 及びとから平均符号付複屈折値 E_{ij} を算出するステップ 240 と、ステップ 240 において得られた石英ガラス部材内の符号付複屈折値の分布データから使用する石英ガラス部材を選択するステップ 250 と、ステップ 250 において選択された複数の石英ガラス部材を投影光学系全体の複屈折複屈折特性値に基づく配置条件のもとに配列するステップ 260 と、ステップ 260 において組み上げた投影光学系について実効光路に基づく符号付複屈折値のストレール値を測定するステップ 270 と、ステップ 270 において得られたストレール値に基づく配置条件のもとに石英ガラス部材を再び配列するステップ 280 とから構成されている。

以下、図 10 のフローチャートに従い、本発明の石英ガラス部材により構成された投影光学系の製造方法の詳細について説明する。

はじめに、ステップ 200、すなわち、図 6 に示した本発明の石英ガラス部材の製造方法により製造した石英ガラス部材を複数準備する。

次に、ステップ 230 において準備した複数の石英ガラス部材について 1 つずつその符号付複屈折値を測定する。すなわち、石英ガラス部材の光軸に垂直な有

効断面内に仮定される複数の同心円上にある複数の測定点 P_{ijk} における符号付複屈折値 A_{ijk} を測定する。

以下に本発明において用いられる複屈折の測定法について説明する。まず、位相変調法について説明する。光学系は光源、偏光子、位相変調素子、試料、検光子を配置している。光源としては $He-Ne$ レーザーまたはレーザーダイオード、位相変調素子としては光弾性変換器が用いられる。光源からの光は偏光子により直線偏光となって位相変調素子に入射する。試料上に投射される位相変調素子からの光束は素子により直線偏光→円偏光→直線偏光と連続的に偏光状態が変化する変調光である。測定に際しては、試料上の測定点に入射する光束を中心に試料を回転させ、検知器の出力のピークを見つけ、そのときの振幅を測定することによって進相軸（または遅相軸）の方向と複屈折位相差の大きさを求める。光源にゼーマンレーザーを用いれば試料を回転させない測定も可能になる。また、位相シフト法、光ヘテロダイン干渉法も、本発明において使用することが可能である。

その他、測定精度ではやや劣るが以下のような方法での測定も可能である。

回転検光子法では、光源と光検出器の間の試料を偏光子と回転検光子で挟むような装置構成となっている。被測定資料の後においた検光子を回転させながら検知器からの信号を測定し、検知器からの信号の最大値と最小値から位相差を求める。

位相補償法では、光源、偏光子、試料、位相補償版、検光子、光検出器を配置する。偏光子と検光子の軸はお互いに直交状態に置く、被測定試料に入射した直線偏光は試料の複屈折により楕円偏光になるので、位相補償版を調節してやることにより直線偏光に戻してやる。補償版を調節することにより、検知器での信号はほとんどゼロになる。最も良く消光した位相補償値が複屈折の量となる。

クロスニコル光学系の中で標準試料を置き比較する簡便な方法でも、測定試料の厚みが十分あれば、測定は可能になる。

複屈折の測定値には、先に述べたように進相軸の方向が部材の直径と平行な方

向な場合は+、垂直な方向を-の符号を付ける。なお、複屈折の測定値が小さいような場合は進相軸は必ずしも直径と完全に平行もしくは垂直にはならず、傾きを持つことがある。この場合は直径に対して45度の角度より平行に近いものは+、垂直に近いものは-の符号を付けて取り扱えばよい。

- 5 次に、ステップ240においてステップ230で得られた石英ガラス部材L_iごとの符号付複屈折値 A_{ijk} から平均符号付複屈折値 B_{ij} を求める。ここで、平均符号付複屈折値 B_{ij} は、有効断面の中心 O_i から等距離 r_j にある同心円 C_{ij} 上にある複数の測定点における複数の符号付複屈折値の相加平均である。

- 10 図11A、図11B、図12A、図12B、図13A及び図13Bを用いて、符号付複屈折値 A_{ijk} から平均符号付複屈折値 B_{ij} を求める場合について説明する。

- 15 図11Aは、石英ガラス部材L1の有効断面上の中心 O_1 からそれぞれ r_1 , r_2 , r_3 , r_4 の半径を有する同心円 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} と中心 O から半径方向にのびる2つの直線Q101及びQ102との交点 P_{111} , P_{121} , P_{131} , P_{141} , P_{112} , P_{122} , P_{132} , P_{142} を測定点とした場合の模式図である。この場合には、同一の同心円の円周上にある2つの測定点から得られる符号付複屈折値の相加平均が石英ガラス部材L1の同心円ごとの平均符号付複屈折値となる。すなわち、同心円 C_{11} の場合には、同心円 C_{11} の円周上にある測定点 P_{111} と測定点 P_{112} とにおいて得られる符号付複屈折値 A_{111} と A_{112} との相加平均が同心円 C_{11} の円周上にある点群の符号付複屈折値を代表する平均符号付複屈折値 B_{11} となる。以下同様にして、同心円 $C_{12} \sim C_{14}$ について平均符号付複屈折値 $B_{12} \sim B_{14}$ が得られる。そして平均符号付複屈折値 $B_{11} \sim B_{14}$ を中心 O_1 からの距離の関数として図示することにより、石英ガラス部材L1の半径方向に対する平均符号付複屈折値の分布を定量的に理解することができる。例えば、平均符号付複屈折値 $B_{11} \sim B_{14}$ が全て正の値を取り半径方向に単調増加をしている場合には、図
- 20
- 25 11Bに示すような石英ガラス部材L1の半径方向に対する平均符号付複屈折値の

分布のプロフィールを得ることができる。

図12Aは、石英ガラス部材L2の有効断面上の中心 O_2 からそれぞれ r_1 , r_2 , r_3 , r_4 の半径を有する同心円 C_{21} , C_{22} , C_{23} , C_{24} と中心 O_2 から半径方向にのびる2つの直線 Q_{201} 及び Q_{202} との交点 P_{211} , P_{221} , P_{231} , P_{241} , P_{212} , P_{222} , P_{232} , P_{242} を測定点とした場合の模式図である。この場合にも、図11Aにおいて説明したように同心円 $C_{21} \sim C_{24}$ について平均符号付複屈折値 $B_{21} \sim B_{24}$ が得られる。そして平均符号付複屈折値 $B_{21} \sim B_{24}$ を中心 O_2 からの距離の関数として図示することにより、石英ガラス部材L2の半径方向に対する平均符号付複屈折値の分布を定量的に理解することができる。例えば、平均符号付複屈折値 $B_{21} \sim B_{24}$ が全て負の値を取り半径方向に単調減少をしている場合には、図12Bに示すような石英ガラス部材L2の半径方向に対する平均符号付複屈折値の分布のプロフィールを得ることができる。

図13Aは、石英ガラス部材L3の有効断面上の中心 O_3 からそれぞれ r_1 , r_2 , r_3 , r_4 , r_5 の半径を有する同心円 C_{31} , C_{32} , C_{33} , C_{34} , C_{35} と中心 O_3 から半径方向にのびる2つの直線 Q_{301} 及び Q_{302} との交点 P_{311} , P_{321} , P_{331} , P_{341} , P_{351} , P_{312} , P_{322} , P_{332} , P_{342} , P_{352} を測定点とした場合の模式図である。この場合にも、図11Aにおいて説明したように同心円 $C_{31} \sim C_{35}$ について平均符号付複屈折値 $B_{31} \sim B_{35}$ が得られる。そして平均符号付複屈折値 $B_{31} \sim B_{35}$ を中心 O_3 からの距離の関数として図示することにより、石英ガラス部材L3の半径方向に対する平均符号付複屈折値の分布を定量的に理解することができる。例えば、平均符号付複屈折値 $B_{31} \sim B_{33}$ が正の値、 B_{34} 及び B_{35} が負の値を取り、これらの平均符号付複屈折値 $B_{31} \sim B_{33}$ が r_2 付近において極大値をとり r_2 から r_5 にかけて半径方向に単調減少をしている場合には、図13Bに示すような石英ガラス部材L3の半径方向に対する平均符号付複屈折値の分布のプロフィールを得ることができる。

更にステップ240では、このようにして得られた石英ガラス部材ごとの平均

符号付複屈折値 B_{ij} と石英ガラス部材ごとの見かけの厚み T_i から、(3)式に従い石英ガラス部材ごとの平均符号付複屈量 E_{ij} を算出する。

次に、ステップ250において使用する石英ガラス部材を選択する。この際に、図5に示す投影光学系において示すように、石英ガラス部材は投影光学系内において果たす役割に応じてその有効断面がそれぞれ異なるため、図4Aにおいて示したように全ての石英ガラス部材について最大有効半径が1となるようにその有効断面をノーマライズする。そしてノーマライズされた共通の有効半径のもとで、全石英ガラス部材の平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向の分布をみることにより、以下の石英ガラス部材の選択を行い、投影光学系の各部位に使用する石英ガラス部材の候補を絞り込む。

このステップ250における石英ガラス部材の選択条件は、選択条件251；石英ガラス部材 L_i の中心 O_i 周辺の符号付複屈折値が 0.2 nm/cm 以下であること、選択条件252；石英ガラス部材 L_i において光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所の平均符号付複屈折値 B_{ij} が $-2.0 \sim +2.0 \text{ nm/cm}$ であること、選択条件253；各石英ガラス部材 L_i において平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向における分布曲線の勾配の最大値 F_i が、半径方向の幅 10 mm 当たり 0.2 nm/cm 以下であること、選択条件254；石英ガラス部材 L_i において平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向の分布が、中心 O_i 以外に極値を持たないこと、である。

以上の選択条件251～254の全てか或いは少なくとも1つをクリアする石英ガラス部材を使用することにより、結像性能の高い投影光学系をより効率良く構成することができる。

次に、ステップ260において先に(7)で示した投影光学系全体の符号付複屈折特性値 H が $-0.5 \sim +0.5 \text{ nm/cm}$ となるように石英ガラス部材を配列する。この時、投影光学系全体の符号付複屈折特性値 H は、先に示した(5)～(6)式により算出される。このように配列された投影光学系は優れた結像性

能を示す。

次に、ステップ240において投影光学系全体の実効光路に基づく符号付複屈折値のストレール (Strehl) 値が0.93以上となる配置条件を更に満たすように互いに組み合わせる。複屈折のストレール値は、有効断面を通過する光線の実効光路を考慮しているため、光学系全体の符号付複屈折特性値による評価とあわせることにより、石英ガラス部材内の更に精密な複屈折の分布の評価を行うことができる。複屈折のストレール値Sは、光線追跡試験により得られる符号付複屈折値の半径方向の分布のデータを用いて(9)式及び(10)式に基づき算出される。

例えば、図5に示した投影光学系1000の場合、フッ化カルシウム単結晶から製造したレンズL45、L46、L63、L65、L66、L67を除く石英ガラスレンズL11～L610に対応する符号付複屈折値の半径方向に対する分布の測定結果をストレール値計算用のコンピュータに入力する。そして、光軸上、近軸域、軸外等と、光学系の収差計算等に用いられる光線追跡に準ずる手法により、各レンズ上の光線通過ポイントを求め、そのポイントに対応する符号付複屈折値を式(10)に代入し、ストレール値を求める。つまり、種々の入射角度で投影光学系1000に入射する複数の光線に対応する複数のストレール値を求め、このうちの最低値をそのサンプルの組み合わせのストレール値と定める。

なお、フッ化カルシウム単結晶から製作される6枚のレンズの符号付複屈折の分布については、理論値をコンピュータに代入しても良いし、標準的な複屈折値の分布を有する材料の実測値を入力しても良い。或いはこれら6枚のレンズ用材料を同時に作製し、石英ガラスレンズと共に評価を行うことも可能である。

なお、以上の投影光学系の製造方法においては、石英ガラス部材を選択するステップ250と、ストレール値を測定するステップ270、及びストレール値に基づいて石英ガラス部材を配列するステップ280とを設ける場合について説明したが、本発明の石英ガラス部材により構成された投影光学系の製造方法は上記

形態に限定されるものではなく、本発明の石英ガラス部材により構成された投影光学系の製造方法においては、上記の３つのステップはいずれも省略可能なステップである。

また、上記の説明においては、石英ガラス部材ごとに平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向に対する分布を測定した際に、全ての石英ガラス部材についてその中心周辺の複屈折値がほぼゼロであって、半径方向における平均符号付複屈折値 B_{ij} の分布が僅かに単調増加するか、或いは僅かに単調減少するような分布の場合には、上記の投影光学系全体の符号付複屈折特性値の代わりに投影光学系全体の複屈折の影響を評価する基準として以下の方法により算出される値を目安とすることもできる。すなわち、石英ガラス部材内の平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向の値の相加平均をとりその部材を代表する符号付複屈折値とし、全石英ガラス部材について加算した値である。この加算値が光学系全体でゼロとなるように部材を組み合わせることにより、簡便に複屈折の影響を考慮した部材の選択を行うことが可能である。

図１４は、本発明の石英ガラス部材により構成された投影光学系を備える投影露光装置の一例の概略構成図を示す。図１４において、投影光学系３０４の光軸に平行な方向をＺ方向、紙面内であってＺ方向に垂直な方向をＹ方向、紙面及びＺ方向に垂直な方向をＸ方向とする。

図１４に示す投影露光装置は、主として露光光源３０３と、パターン原像の形成されたレチクルＲと、露光光源３０３から出力される光をレチクルＲに照射する照射光学系３０２と、レチクルＲから出力されるパターン像をウェハ（感光基板）Ｗ上に投影する投影光学系３０４と、レチクルＲとウェハＷの位置合わせを行うアライメント系３０５とから構成されている。

ウェハＷは、レベリングステージ（図示せず）上に載置され、このレベリングステージは、駆動モーター３２０により投影光学系の光軸方向（Ｚ方向）に微動可能なＺステージ３０１上に設置されている。Ｚステージ３０１は、駆動モータ

ー320よりステップ・アンド・リピート方式で2次元方向(XY)方向に移動可能なXYステージ315に載置されている。レチクルRは水平面内で2次元移動可能なレチクルステージ306上に載置されている。露光光源303からの露光光は、照明光学系302を介してレチクルRに形成されたパターンを均一に照明し、レチクルRのパターン像は投影光学系304によってウェハWのショット領域に露光転写される。この露光光には、248nm(KrFエキシマレーザ)、193nm(ArFエキシマレーザ)、157nm(F₂レーザ)等の波長を有する露光光を用いることができる。

XYステージ315は、ウェハW上の1つのショット領域に対するレチクルRのパターンの転写露光が終了すると、ウェハWの次のショット領域が投影光学系304の露光領域と一致するようにステッピング移動される。ウェハWが載置されたレベリングステージの2次元的な位置はレベリングステージに固定された移動鏡340との距離をレーザー干渉計(図示せず)で計測することによって、例えば0.01μm程度の分解能で常時モニターされており、レーザー干渉計の出力はステージコントロール系311に供給されている。

レチクルRはレチクルステージ306上で、レチクルR上の転写パターンの中心が投影光学系304の光軸AXと一致するように位置決めされる。レチクルRの位置決めは、レチクルRの外周付近に設けられた複数のレチクルアライメントマーク(レチクルマーク)を用いて行われる。レチクルマークは、X方向の位置決めを行うためのレチクルマークと、Y方向の位置決めを行うためのレチクルマークの2種類のものが設けられている。アライメント系305は、露光光源303から露光光の一部を分岐して取り出した露光光を照明光(アライメント光)として使用する。アライメント系305は各レチクルアライメントマークの位置に1つずつ設けられている。

照明光学系302を通過した照明光は、レチクルRのパターン領域の外側に設けられたレチクルマークに入射する。レチクルマークは、例えば、パターン周囲

の不透明部に形成された矩形の透明窓からなる。レチクルマーク部で反射されたアライメント光は、アライメント系 305 に再び入射する。一方レチクルマークを通過したアライメント光は、投影光学系 304 を通ってウェハ W 上の各ショット領域の周囲に設けられた基板アライメントマーク（ウェハマーク）上に入射する。ウェハマークは各ショット領域の周囲にそれぞれ設けるのではなく、ウェハの所定の位置、例えばウェハの外周部領域にのみ設けてもよい。ウェハマークもレチクルマークに対応して X 方向の位置決めを行うためのウェハマークと、Y 方向の位置決めを行うためのウェハマークの 2 種類のものが設けられている。ウェハマークからの反射光は入射光と逆の経路を辿り、投影光学系 304、レチクルマーク部を通過してアライメント系 305 に再び入射する。

このようにしてアライメント系 305 は、レチクル R とウェハ W とからのアライメント光の反射を入力することにより、レチクル R とウェハ W との相対的な位置を検出する。このアライメント系 305 の出力は主制御系 312 に供給される。そして主制御系 312 の出力がレチクル交換系 307 とステージコントロール系 311 に供給されることにより、レチクル R とウェハ W との空間的な位置が調整される。その結果、ウェハ W 上の各ショット領域に形成されているパターンと、これから転写露光するレチクル R のパターン像との重ね合わせ精度を高精度に維持することができる。

図 15 A 及び図 15 B は、図 14 に示す投影露光装置の照明光学系 302 の詳細な構造を示す概略構成図である。

図 15 A は、照明光学系 302 を図 14 の Y 方向からみた場合の正面図であり、図 15 B は、照明光学系 302 を図 14 の X 方向からみた場合の正面図である。なお、いずれの図においても照明光学系 302 に入射する露光光の一部を分岐して使用するアライメント系 302 を省略している。

露光光源 303（図示せず）からは、248 nm（KrF エキシマレーザ）、193 nm（ArF エキシマレーザ）、157 nm（F₂ レーザ）等の波長を有する

ほぼ平行な光束が出力され、このときの平行光束の断面形状は矩形状となっている。この露光光源 303 からの平行光束は、所定の断面形状の光束に整形する光束整形部としてのビーム整形光学系 20 に入射する。このビーム整形光学系 20 は、Y 方向に屈折力を持つ 2 つのシリンドリカルレンズ (20A、20B) で構成されており、光源側のシリンドリカルレンズ 20A は、負の屈折力を有し、X 方向の光束を発散させる一方、被照射面側のシリンドリカルレンズ 20B は、正の屈折力を有し、光源側のシリンドリカルレンズ A からの発散光束を集光して平行光束に変換する。従って、ビーム整形光学系 20 を介した露光光源 303 からの平行光束は、Y 方向の光束幅が拡大されて光束断面が所定の大きさを持つ長方形形状に整形される。なお、ビーム整形光学系 20 としては、正の屈折力を持つシリンドリカルレンズを組み合わせたものでも良く、さらにはアナモルフィックプリズム等でも良い。

ビーム整形光学系 20 からの整形された光束は、第 1 リレー光学系 21 に入射する。ここで、第 1 リレー光学系 21 は、2 枚の正レンズからなる正の屈折力の前群 (21A、21B) と、2 枚の正レンズからなる正の屈折力の後群 (21C、21D) とを有しており、第 1 リレー光学系 21 の前群 (21A、21B) は、この前群のレチクル R 側 (後側) の焦点位置に集光点 (光源像) I を形成し、第 1 リレー光学系 21 の後群 (21C、21D) は、その前群 (21A、21B) の焦点位置に光源側 (前側) の焦点位置が一致するように配置されている。そして、この第 1 リレー光学系 21 は、露光光源 303 の射出面と後述する第 1 多光源像形成手段としてのオプティカルインテグレータ 30 の入射面とを共役にする機能を有している。この第 1 リレー光学系 21 の機能によって、露光光源 303 からの光の角度ずれに伴うオプティカルインテグレータ 30 を照明する光束のずれを補正し、露光光源 303 からの光の角度ずれに対する許容度を大きくしている。なお、露光光源 303 からの光を第 1 多光源形成手段へと導く導光光学系は、ビーム整形光学系 20 と第 1 リレー光学系 21 とで構成される。

第1リレー光学系21を介した光束は、直線状に3列配列された複数の光源像を形成する第1多光源形成手段としてのオブティカルインテグレータ30に入射する。このオブティカルインテグレータ30は、ほぼ正形状のレンズ断面を有する複数の両凸形状のレンズ素子が複数配置されて構成されており、オブティカルインテグレータ30全体としては長形状の断面を有している。そして、各々の両凸形状のレンズ素子は、Y方向とX方向とで互いに等しい曲率（屈折力）を有している。

このため、オブティカルインテグレータ30を構成する個々のレンズ素子を通過する平行光束は、それぞれ集光されて各レンズ素子の射出側には光源像が形成される。従って、オブティカルインテグレータ30の射出側位置A1にはレンズ素子の数に相当する複数の光源像が形成され、ここには実質的に2次光源が形成される。

オブティカルインテグレータ30によって形成された複数の2次光源からの光束は、第2リレー光学系40によって集光されて、さらに複数の光源像を形成する第2多光源像形成手段としてのオブティカルインテグレータ50に入射する。

このオブティカルインテグレータ50は、長方形のレンズ断面を有する複数の両凸形状のレンズ素子が複数配置されて構成されており、このレンズ素子は断面形状がオブティカルインテグレータ30の断面形状と相似になるように構成されている。そして、オブティカルインテグレータ50全体としては正形状の断面を有している。また、各々のレンズ素子は、図15Aの紙面方向と図15Bの紙面方向とで互いに等しい曲率（屈折力）を有している。

このため、オブティカルインテグレータ50を構成する個々のレンズ素子を通過するオブティカルインテグレータ30からの光束は、それぞれ集光されて各レンズ素子の射出側には光源像が形成される。従って、オブティカルインテグレータ50の射出側位置A2には、正形状に配列された複数の光源像が形成され、ここには実質的に3次光源が形成される。

なお、第2リレー光学系40は、オプティカルインテグレータ30の入射面位置B1とオプティカルインテグレータ50の入射面位置B2とを共役にすると共に、オプティカルインテグレータ30の射出面位置A1とオプティカルインテグレータ50の射出面位置A2とを共役に行っている。更に、上記の説明においてオ
5 プティカルインテグレータ30及びオプティカルインテグレータ50は、フライアイレンズの形状で示したが本発明の投影露光装置の照明系に使用されるオプティカルインテグレータの形状は特に限定されるものではなく、例えば極めて微小な複数のレンズ素子から構成されるマイクロフライアイや、ロッド状内面反射型の光学素子（カレイドスコップロッド）や、回折光学素子（DOE）等を用いる
10 ことが可能である。

この3次光源が形成される位置A2若しくはその近傍位置には、所定形状の開口部を有する開口絞りASが設けられており、この開口絞りASにより円形状に形成された3次光源からの光束は、集光光学系としてのコンデンサー光学系60により集光されて被照射物体としてのレチクルR上をスリット状に均一照明する。

また、図14に示す投影光学系304は、投影光学系全体の符号付複屈折特性値が $-0.5 \sim +0.5 \text{ nm/cm}$ となる配置条件を満たすように各石英ガラス部材が互いに組み合わされている。また、各石英ガラス部材が、投影光学系全体の実効光路に基づく符号付複屈折値のストレール（Strehl）値が0.93以上となる配置条件を更に満たすように互いに組み合わされている。更に、使用されて
15 いる石英ガラス部材は、その有効断面の中心周辺の符号付複屈折値が、 $-0.2 \sim +0.2 \text{ nm/cm}$ であり、平均符号付複屈折値の半径方向の分布が、中心以外に極値を持たないものであり、光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所の平均符号付複屈折値 B_{ij} が $-2.0 \sim +2.0 \text{ nm/cm}$ であり、平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向における分布曲線の勾配の最大値 F_i が、半径方向の幅10mm当たり 0.2 nm/cm 以下である。
20
25

このように本発明の石英ガラス部材により構成された投影光学系、照射光学系

及びレチクルを備えることにより、石英ガラス部材の複屈折による影響を最小限に抑制することができるので、解像度の高い投影露光装置を得ることが可能となる。

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の石英ガラス部材、その製造方法及び石英ガラス部材により構成された光学系を用いた投影露光装置について詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

〔実施例 1〕

図 7 に示す合成炉を用いて、図 6 の製造法に従い、直接法（火炎加水分解法）により石英ガラス部材を製造した。まず、石英ガラス合成工程において、合成炉内の温度を $1300 \sim 1500^{\circ}\text{C}$ に保持して四塩化ケイ素を多重管バーナの中央部より噴出させ、酸水素火炎中で加水分解してガラス微粒子を得た。このとき、図 8 に示したものと同様の構造を有する多重管バーナを使用した。ここで、原料ガス、酸素ガス及び水素ガスの噴出条件は、以下のように設定した。なお、この際に、図 8 の多重管バーナに関して説明した要素に相当する要素については同一の表現を用いて説明する。すなわち、原料ガスの流量を 30 g/min 、第一の水素ガスの流量を 75 slm 、第一の水素ガスの流速を 53 m/sec 、第二の水素ガスの流量を 150 slm 、第二の水素ガスの流速を 6 m/sec 、第三の水素ガスの流量を 500 slm 、第三の水素ガスの流速を 3 m/sec 、第一の酸素ガスの流量を 37.5 slm 、第一の酸素ガスの流速を 37 m/sec 、第二の酸素ガスの流量を 75 slm 、第二の酸素ガスの流速を 21 m/sec 、第三の酸素ガスの流量を 250 slm 、第三の酸素ガスの流速を 9 m/sec とした。

このガラス微粒子を回転及び揺動が行われているターゲット上に堆積すると同時に透明化して $\phi 400\text{ mm} \times t 800\text{ mm}$ の石英ガラスバルク 470 を得た。このとき、ターゲットの回転速度を 7.50 rpm に設定した。また、X 軸方向の揺動幅（ストローク）を、X 方向に 40 mm 、Y 方向に 120 mm に設定した。

このようにして、内部における所定の面内の複数の測定点における水酸基濃度の最大値が1030 ppm、最小値が980 ppm、すなわち内部における所定の面内の複数の測定点における水酸基濃度の最大値と最小値との差が50 ppmの石英ガラスバルクを得た。なお、使用する炉とバーナーを変えて、上記の合成条件のもとで10回の予備合成試験を先行して行なった結果、上記の合成条件における石英ガラスバルク内の水酸基濃度とその分布状態の再現性は、 ± 10 ppmとなり、十分に信頼できる範囲あることを予め確認した。

次に、石英ガラスバルク合成工程終了後、排気流量を1/10まで減少させ、排気口及び炉の開口部からの熱のロスを防ぎながら、石英ガラスバルク冷却工程において、1500～1800℃の温度領域における冷却速度を10℃/minに制御し、0.01～0.15 MPa (abs) の圧力領域において合成した石英ガラスバルクを1000℃まで冷却した。特に合成炉の開口部は、合成炉内の熱を保持するための開閉機構により調節した。

次に、室温にまで冷却した石英ガラスバルクを石英ガラスバルク切断工程において切断し、 $\phi 250$ mm \times t 70 mmの円筒形状のテストピースを切り出した。このとき、石英ガラスバルク外径から割り出した石英ガラスバルク回転対称な中心位置と切り出されるテストピースの中心位置を合わせた。

次に、石英ガラス部材熱処理工程において、アニール処理のためこのテストピースを1000℃まで昇温して10時間保持した。その後、このテストピースを10℃/hの冷却速度に制御して500℃まで冷却し10時間保持した。その後このテストピースを1℃/hの冷却速度に制御して再び室温にまで冷却し熱処理済みのテストピースを得た。このとき、熱処理やアニールを行ったテストピースの熱処理中心とテストピースの中心位置を合わせた。

次に、熱処理済みの円板状のテストピースについて、平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向の分布を測定した。なお、複屈折の測定は、位相変調法により行った。また、測定点は、図13Aに示したようにテストピースについて有効断面上に想

定される複数の同心円と、有効断面の中心から半径方向にのびる2つの直線との交点とした。

- 5 この測定の結果、熱処理済みの円板状のテストピースの平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向のばらつきは $-0.9 \text{ nm/cm} \sim -0.1 \text{ nm/cm}$ の範囲内にあることを確認した。また、このテストピースの中心周辺の符号付複屈折値 A_i はいずれも $-0.2 \sim +0.2 \text{ nm/cm}$ 以下であることを確認した。また、このテストピースが中心以外に平均符号付複屈折値 B_{ij} の極値を持たないことを確認した。更に、平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向の分布曲線の勾配の最大値 F_i が 10 mm あたり 0.2 nm/cm 以下であることを確認した。

10 [実施例2]

図7に示す合成炉を用いて、図6の製造法に従い、直接法（火炎加水分解法）により石英ガラス部材を製造した。基本的には、図6の製造法の各工程における処理条件を以下に示すように変更した以外は実施例1と同様にしてテストピースを製造した。

- 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25
- 先ず、石英ガラスバルク合成工程においては、多重管バーナから噴出されるガスの酸ガス／水素ガス比率を $1:3$ とし、理論空燃比の $1:2$ より水素ガスリッチな側の雰囲気中で燃焼させた。具体的には、原料ガスの流量を 30 g/min 、第一の水素ガスの流量を 75 slm 、第一の水素ガスの流速を 52 m/sec 、第二の水素ガスの流量を 150 slm 、第二の水素ガスの流速を 6 m/sec 、第三の水素ガスの流量を 500 slm 、第三の水素ガスの流速を 3 m/sec 、第一の酸素ガスの流量を 25 slm 、第一の酸素ガスの流速を 25 m/sec 、第二の酸素ガスの流量を 50 slm 、第二の酸素ガスの流速を 14 m/sec 、第三の酸素ガスの流量を 165 slm 、第三の酸素ガスの流速を 6 m/sec とした。

- 25
- また、石英ガラスバルクの酸水素火炎の当たる部位をターゲットの回転中心から 15 mm の位置にオフセットした。更に、このとき、ターゲットの回転速度を

7. 50 rpmとした。そして、ターゲットのXY揺動運動は行わなかった。

このようにして、内部における所定の面内の複数の測定点における水酸基濃度の最大値が1050 ppm、最小値が1005 ppm、すなわち内部における所定の面内の複数の測定点における水酸基濃度の最大値と最小値との差が45 ppmの石英ガラスバルクを得た。

次に、石英ガラスバルクを特に温度制御を行わずに炉内に保持して冷却した。得られた石英ガラスバルクから $\phi 400 \times t 100$ の円筒形状のテストピースを切り出した。

ここで、得られたテストピースは脈理を有するものであったため、一旦室温まで冷却した後、テストピースを石英ガラス部材熱処理工程において、カーボン発熱体を熱源として備える熱処理炉内に配置し、図9に示した条件の下でテストピースにアニール処理を施した。

すなわち、図9に示すように、0.1 MPaの窒素ガス雰囲気中で昇温速度を $2^\circ\text{C}/\text{min}$ に制御して熱処理炉内の温度を室温から 2000°C まで昇温し、約0.5時間保持した。その後、このテストピースを 2000°C から 1000°C までの温度領域における冷却速度を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ に制御して冷却した。次に、100分経過後に冷却を停止し、テストピースの内部温度を均一化するために、 1000°C の状態に1時間保持した。次に、アニール処理のため、 1000°C から 600°C までの温度領域における冷却速度を $10^\circ\text{C}/\text{h}$ に制御してこのテストピースを冷却した。その後、 600°C から室温の温度領域における冷却速度を $10^\circ\text{C}/\text{h}$ に制御してこのテストピースを冷却した。

熱処理済みの円板状のテストピースについて、平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向の分布を測定したところ、熱処理済みの円板状のテストピースの平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向のばらつきは $+0.1 \text{ nm}/\text{cm} \sim +1.0 \text{ nm}/\text{cm}$ の範囲内にあった。

このテストピースの中心周辺の符号付複屈折値 A_i はいずれも $-0.2 \sim +0.$

2 nm/cm以下であることを確認した。また、このテストピースが中心以外に平均符号付複屈折値 B_{ij} の極値を持たないことも確認した。更に、平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向の分布曲線の勾配の最大値 F_i が 10 mmあたり 0.2 nm/cm以下であることを確認した。

5 [実施例 3]

図 6 の製造法に従い、スート法により石英ガラス部材を製造した。基本的には、図 6 の製造法の各工程における処理条件を以下に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にしてテストピースを製造した。

10 まず、石英ガラスバルク合成工程において、酸水素火炎中でけい素化合物を加水分解し、直径 180 mm、長さ 500 mm の多孔質ガラス（スート体）を得た。このときの多重管バーナから噴出されるガスの噴出条件は、スート法で一般的に行われている条件とした。また、ターゲットの回転速度は、20 rpm に設定した。

15 このスート体を塩素ガス／ヘリウムガス比率が 1 : 20 の混合ガス雰囲気下において、1100℃にて 20 時間脱水処理を行った。その後、1650℃にて 15 時間透明化処理を行った。透明化処理後、冷却速度を 5℃/min に制御してスート体を 500℃まで冷却した。その後、冷却速度を 5℃/min に制御してスート体を室温まで冷却した。

20 このようにして、内部における所定の面内の複数の測定点における水酸基濃度は全て 1 ppm 以下であった。すなわち内部における所定の面内の複数の測定点における水酸基濃度の最大値と最小値との差が 1 ppm 以下の石英ガラスバルクを得た。

25 得られた石英ガラスバルクから $\phi 250 \times t 70$ の円筒形状のテストピースを切り出した。次にテストピースを石英ガラス部材熱処理工程を実施例 1 と同様の条件のもとで行なった。

熱処理済みの円板状のテストピースについて、平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径

方向の分布を測定したところ、熱処理済みの円板状のテストピースの平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向のばらつきは $-0.1 \text{ nm/cm} \sim +1.8 \text{ nm/cm}$ の範囲内にあった。

5 このテストピースの中心周辺の符号付複屈折値 A_i はいずれも $-0.2 \sim +0.2 \text{ nm/cm}$ 以下であることを確認した。また、このテストピースが中心以外に平均符号付複屈折値 B_{ij} の極値を持たないことを確認した。更に、平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向の分布曲線の勾配の最大値 F_i が 10 mm あたり 0.2 nm/cm 以下であることを確認した。

10 また、得られた石英ガラスのフッ素含有量は 0.5 wt\% 以上であり、フッ素含有量の分布は最大値と最小値との差が 1.0 wt\% 以下であることを確認した。
[比較例 1]

15 図 7 に示す合成炉を用いて、図 6 の製造法に従い、直接法により石英ガラス部材を製造した。基本的には、図 6 の製造法の各工程における処理条件を以下に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にしてテストピースを製造した。合成時のターゲットの回転速度は、 5.0 rpm に設定した。また、合成時の X Y 揺動を止めて、ターゲットを X 方向に ± 0 、Y 方向に ± 0 の原点に停止させた状態で回転のみさせた。

[比較例 2]

20 図 7 に示す合成炉を用いて、図 6 の製造法に従い、スート法により石英ガラス部材を製造した。基本的には、図 6 の製造法の各工程における処理条件を以下に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にしてテストピースを製造した。

合成時のターゲットの回転速度は、 5.0 rpm に設定した。また、冷却工程では、温度制御をしなかった。そのため、 $1500 \sim 1800^\circ\text{C}$ の温度領域における冷却速度は、 $100 \sim 200^\circ\text{C/h}$ となっていた。

25 <石英ガラス部材の評価試験>

実施例 1、実施例 2、比較例 1 及び比較例 2 のテストピースに対して、K r F

- エキシマレーザ（波長；248 nm）を10分間照射し、それぞれの初期透過率と10分経過後の透過率を測定した。また、スート法により製造した実施例3のテストピースについては、F₂レーザ（波長；157 nm）を10分間照射し、初期透過率と10分経過後の透過率を測定した。そして、それぞれのテストピースのレーザ照射後10分間における透過率の低下量を算出して比較することにより、それぞれのテストピースのレーザ耐久性を評価した。
- 5

これらのテストピースの試験結果を、2；レーザ照射後10分間における透過率の低下量が5%未満、1；レーザ照射後10分間における透過率の低下量が5%以上とした評価基準に基づいて表1に示す。

表 1

	水酸基濃度の最 大値と最小値の 差 (ppm)	石英ガラスバルク 冷却工程における 冷却速度 (°C/min)	符号付複屈折値 B_{11} (nm/cm ⁻¹)	照射レーザー	照射条件	初期透過率 (%/cm)	レーザー 耐久性
実施例 1	50	10	-0.9~-0.1	KrF エキシマ レーザー	400 mJ/cm ³ , 1 KHz	99.9	2
実施例 2	45	10	+0.1~+1.0	KrF エキシマ レーザー	400 mJ/cm ³ , 1 KHz	99.9	2
実施例 3	1 ≥	5	-0.1~-1.8	F ₂ エキシマレ ーザ	50 mJ/cm ³ , 1 KHz	95.0	2
比較例 1	250	10	-2.3~+2.1	KrF エキシマ レーザー	400 mJ/cm ³ , 500 Hz	99.9	1
比較例 2	50	100~200	-2.5~+3.4	KrF エキシマ レーザー	400 mJ/cm ³ , 1 KHz	99.9	1

表 1 からわかるように実施例 1 ～ 3 のテストピースは、内部の複屈折が小さく、初期透過率、レーザ耐久性に優れたものであり、250 nm 以下の波長域の紫外線光学系に用いられる光透過性部材として適したものであること確認された。

＜石英ガラス部材から構成された光学系を備えた投影露光装置の評価試験＞

- 5 実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 2 のテストピースを使用して以下に示す図 5 に示した構成の投影光学系 1000 を組み上げ、図 14 に示した投影露光装置にセットした場合の解像度を測定した。

10 なお、上記の実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 2 のテストピースは、これらを使用して投影光学系を実際に組むためにそれぞれ複数個用意した。すなわち、先ず複数の石英ガラスバルクを先に述べた製造法と同じ条件のもとに製造し、次いで製造した複数の石英ガラスバルクから切り出すテストピースの平均符号付複屈折値 B_{ij} の半径方向の分布特性が上記の実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 2 のテストピースと一致するものをそれぞれ複数個用意した。

〔実施例 1 ～ 3 から構成された投影光学系を備えた投影露光装置 1〕

- 15 上記の実施例 1 ～ 3 において得られるテストピースをそれぞれレンズ状に加工して図 5 に示す投影光学系 1000 を組んだ。より詳しくは、投影光学系 1000 を構成する石英ガラス部材のうち、フッ化カルシウム結晶から製造したレンズ L45、L46、L63、L65、L66、L67 を除く残り 23 枚を実施例 1 ～ 3 において得られるテストピースから構成した。そして、完成した投影光学系
20 に対して投影光学系系全体の符号付複屈折特性値 H、及び符号付複屈折値のストレーラ値 S を算出して最も良好な値を示した配置のものを実施例 1 とした。更に、図 14 に示した投影露光装置の投影光学系として使用した場合の解像度を測定した。

〔比較例 1 及び比較例 2 から構成された投影光学系を備えた投影露光装置 2〕

- 25 比較例 1 及び比較例 2 において得られたテストピースを用いた以外は上記の実施例 1 ～ 3 から構成された投影光学系と同様にして投影光学系を組んだ。更に、

図 1 4 に示した投影露光装置の投影光学系として使用した場合の解像度を測定した。

以上の 2 つの投影光学系の符号付複屈折に基づく光学特性とこれらを使用した投影露光装置の解像度の測定値を表 2 に示す。

表 2

	使用した テストピース	H (nm/cm)	S	解像度 (μm)
投影露光装置 1	実施例 1	-0.35	0.95	0.12
	実施例 2			
	実施例 3			
投影露光装置 2	比較例 1	+1.50	0.87	0.20
	比較例 2			

表 2 に示す 2 つの投影露光装置の有する解像度の値から、実施例 1 ～ 3 のテストピースから構成された投影光学系を使用した投影露光装置は、優れた解像度を示すことが明らかとなった。また、符号付複屈折値に基づく配置条件、すなわち投影光学系全体の符号付複屈折特性値 H が $-0.5 \sim +0.5 \text{ nm/cm}$ である条件を満たす本発明の石英ガラス部材により構成された投影光学系は良好な結像性能を示すことが確認された。また、本発明の石英ガラス部材により構成された投影光学系を投影露光装置の投影光学系として使用した場合には、非常に高い解像度が達成されることが確認された。実施例 1 ～ 3 のテストピースを使用した投影露光装置においては、 $0.12 \mu\text{m}$ という高い解像度が達成されている。

一方、比較例 1 及び比較例 2 のテストピースから構成された投影光学系は、符号付複屈折特性値 H が $+0.5 \text{ nm/cm}$ 以上であり良好な結像特性を示さず、これらを用いた投影露光装置は、実施例 1 ～ 3 のように良好な値の解像度を得ることができなかった。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、石英ガラス部材内の複屈折値の不均一な分布を進相軸の向きに注目して定量的に評価しつつ石英ガラス部材内の水酸基濃度分布を所定の濃度範囲に制御してその分布状態を有効に均一化することができる。更に、石英ガラス部材内の複屈折の分布が互いに打ち消し合うようにそれぞれの符号付複屈折値から光学系全体の符号付複屈折特性値を定量的に見積もりながら光学系を組み上げることが可能となる。従って、石英ガラス部材内の複屈折値の不均一な分布がその光透過性に与える影響、或いは石英ガラス部材を使用した光学系を備えた投影露光装置の解像度を与える影響を有効に抑制にすることが可能となり、高い光透過性及び耐紫外線性を有する石英ガラス部材、その製造方法、並びに高い解像度を得ることが可能な投影露光装置を提供することができる。

請求の範囲

1. 250 nm以下の特定波長を有する光と共に使用される石英ガラス部材であって、

- 5 前記石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所において測定される水酸基濃度の最大値と最小値との差が50 ppm以下であり、

- 10 前記石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所において測定される複数の複屈折値とその進相軸の向きとに基づいて求められる複数の符号付複屈折値が $-2.0 \sim +2.0 \text{ nm/cm}$ である石英ガラス部材。

2. 180 nm以下の特定波長を有する光と共に使用される石英ガラス部材であって、

- 15 前記石英ガラス部材の光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所において測定される水酸基濃度の最大値が50 ppm以下である請求項1に記載の石英ガラス部材。

3. 前記石英ガラス部材の有する前記複数の符号付複屈折値が下記式に基づいて表現される請求項1に記載の前記石英ガラス部材。

$$-2.0 \leq B_{ij} \leq 2.0 \text{ nm/cm} \quad (1)$$

$$B_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^h A_{ijk}}{h} \quad (2)$$

- 20 [式(1)及び(2)中、

iは、前記石英ガラス部材Lの番号($i = 1, 2, \dots, m; 2 \leq m$)を示し、

jは、前記石英ガラス部材Lにおける光軸に垂直な有効断面上に想定される、前記光軸を中心とし且つ該光軸からの半径が互いに相違する同心円Cの番号($j = 1, 2, \dots, n; 1 \leq n$)を示し、

k は、前記同心円 C の円周上にある測定点の番号 ($k = 1, 2, \dots, h; 1 \leq k$) を示し、

A_{ijk} は、石英ガラス部材 L_i における同心円 C_{ij} の円周上にある k 番目の測定点 P_{ijk} における前記符号付複屈折値を示し、

- 5 B_{ij} は、石英ガラス部材 L_i における同心円 C_{ij} の円周上にある測定点の符号付複屈折値の相加平均である平均符号付複屈折値を示す]

4. 複数の管を有するバーナを備えた合成炉内において、前記バーナの複数の管から原料と燃焼ガスとを噴出させることにより前記原料を酸水素火炎中で加水分解し、内部における所定の面内の複数の箇所において測定される水酸基濃度の
10 最大値と最小値との差が50 ppm以下となる石英ガラスバルクを合成する石英ガラスバルク合成工程と、

1500～1800℃の温度領域における冷却速度を5～10℃/minに制御し、0.01～0.15 MPa (abs) の圧力領域において前記石英ガラスバルクを冷却する石英ガラスバルク冷却工程と、

- 15 前記石英ガラスバルクを切り出して所望の形状及び大きさを有する石英ガラス部材を得る石英ガラスバルク切断工程と、

- 前記石英ガラス部材に熱処理を施し、光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所において測定される水酸基濃度の最大値と最小値との差が50 ppm以下であり、光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所において測定される複数の複屈折値とその進相軸の向きとに基づいて求められる複数の符号付複屈折値が-2.0～+2.0 nm/cmである石英ガラス部材を得る石英ガラス部材熱処理工程と、
20 を有する石英ガラス部材の製造方法。

5. 前記石英ガラス部材内の前記符号付複屈折値を測定する符号付複屈折値測定工程を前記石英ガラス部材熱処理工程の後段に更に有する請求項4に記載の石英ガラス部材の製造方法。
25

6. 前記石英ガラス部材熱処理工程において得られた石英ガラス部材が、光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所において測定される水酸基濃度の最大値が50ppm以下のものである請求項4に記載の石英ガラス部材の製造方法。

- 5 7. 前記石英ガラス部材中の有する前記複数の符号付複屈折値が下記式に基づいて表現される請求項4に記載の石英ガラス部材の製造方法。

$$-2.0 \leq B_{ij} \leq 2.0 \text{ nm/cm} \quad (1)$$

$$B_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^h A_{ijk}}{h} \quad (2)$$

【式(1)及び(2)中、

- 10 iは、前記石英ガラス部材Lの番号($i = 1, 2, \dots, m; 2 \leq m$)を示し、
jは、前記石英ガラス部材Lにおける光軸に垂直な有効断面上に想定される、前記光軸を中心とし且つ該光軸からの半径が互いに相違する同心円Cの番号($j = 1, 2, \dots, n; 1 \leq n$)を示し、

- 15 kは、前記同心円Cの円周上にある測定点の番号($k = 1, 2, \dots, h; 1 \leq k$)を示し、

A_{ijk} は、石英ガラス部材L iにおける同心円C_{ij}の円周上にあるk番目の測定点P_{ijk}における前記符号付複屈折値を示し、

B_{ij} は、石英ガラス部材L iにおける同心円C_{ij}の円周上にある測定点の符号付複屈折値の相加平均である平均符号付複屈折値を示す]

- 20 8. 前記石英ガラス部材熱処理工程における熱処理は、前記石英ガラス部材を1200以下の所定温度にまで昇温して所定時間保持した後、1200℃以下の所定温度領域における冷却速度を所定の冷却速度に制御して前記石英ガラス部材を冷却するアニール処理である請求項4に記載の石英ガラスの製造方法。

9. 複数の管を有するバーナを備えた合成炉内において、前記バーナの複数

の管から原料と燃焼ガスとを噴出させることにより前記原料を酸水素火炎中で加水分解し、内部における所定の面内の複数の箇所において測定される水酸基濃度の最大値と最小値との差が50 ppm以下となる石英ガラスバルクを合成する石英ガラスバルク合成工程と、

- 5 前記石英ガラスバルクを前記合成炉内に保持した状態で当該石英ガラスバルクを前記合成炉の外部環境温度との温度差に基づき冷却する石英ガラスバルク冷却工程と、

前記石英ガラスバルクを切り出して所望の形状及び大きさを有する石英ガラス部材を得る石英ガラスバルク切断工程と、

- 10 0.01～0.15 MPa (abs) の圧力領域における不活性ガス雰囲気中において、前記石英ガラス部材を1600～2300℃の間の所定の温度にまで昇温させる石英ガラス部材第一熱処理工程と

- 15 0.01～0.15 MPa (abs) の圧力領域における不活性ガス雰囲気中において、1500～1800℃の温度領域における冷却速度を5～10℃/minに制御して前記石英ガラス部材を冷却することにより、光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所において測定される水酸基濃度の最大値と最小値との差が50 ppm以下であり、光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所において測定される複数の複屈折値とその進相軸の向きとに基づいて求められる複数の符号付複屈折値が-2.0～+2.0 nm/cmである石英ガラス部材を得る石英ガラス部材第二熱処理工程と、
- 20 を有する石英ガラス部材の製造方法。

10. 前記石英ガラス部材を、1600～2300℃の保持温度において所定時間保持する石英ガラス部材第三熱処理工程を前記石英ガラス部材第一熱処理工程と前記石英ガラス部材第二熱処理工程との間に更に有する請求項9に記載の石英ガラス部材の製造方法。
- 25

11. 前記石英ガラス部材第一熱処理工程の昇温速度が1～10℃/minで

ある請求項 9 に記載の石英ガラス部材の製造方法。

1 2. 前記石英ガラス部材内の前記符号付複屈折値を測定する符号付複屈折値測定工程を前記石英ガラス部材第二熱処理工程の後段に更に有する請求項 9 に記載の石英ガラス部材の製造方法。

5 1 3. 前記石英ガラス部材熱処理工程において得られた石英ガラス部材が、光軸との交点を中心とする光軸に垂直な面内の複数の箇所において測定される水酸基濃度の最大値が 5 0 p p m 以下のものである請求項 9 に記載の石英ガラス部材の製造方法。

10 1 4. 前記石英ガラス部材中の有する前記複数の符号付複屈折値が下記式に基づいて表現される請求項 9 に記載の石英ガラス部材の製造方法。

$$-2.0 \leq B_{ij} \leq 2.0 \text{ nm/cm} \quad (1)$$

$$B_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^h A_{ijk}}{h} \quad (2)$$

【式 (1) 及び (2) 中、

15 i は、前記石英ガラス部材 L の番号 ($i = 1, 2, \dots, m; 2 \leq m$) を示し、
 j は、前記石英ガラス部材 L における光軸に垂直な有効断面上に想定される、前記光軸を中心とし且つ該光軸からの半径が互いに相違する同心円 C の番号 ($j = 1, 2, \dots, n; 1 \leq n$) を示し、

k は、前記同心円 C の円周上にある測定点の番号 ($k = 1, 2, \dots, h; 1 \leq k$) を示し、

20 A_{ijk} は、石英ガラス部材 L_i における同心円 C_{ij} の円周上にある k 番目の測定点 P_{ijk} における前記符号付複屈折値を示し、

B_{ij} は、石英ガラス部材 L_i における同心円 C_{ij} の円周上にある測定点の符号付複屈折値の相加平均である平均符号付複屈折値を示す]

1 5. 250 nm 以下の波長の光を露光光として出射する露光光源と、パタ

ーン原像の形成されたレチクルと、前記露光光源から出力される光を前記レチクルに照射する照射光学系と、前記レチクルから出力されるパターン像を感光基板上に投影する投影光学系と、前記レチクルと前記感光基板の位置合わせを行うアライメント系と、を有する投影露光装置であって、

- 5 前記照射光学系を構成する石英ガラス部材、前記投影光学系を構成する石英ガラス部材及び前記レチクルのうち少なくとも一部が、請求項 1 に記載の石英ガラス部材からなるものである、投影露光装置。



図1A

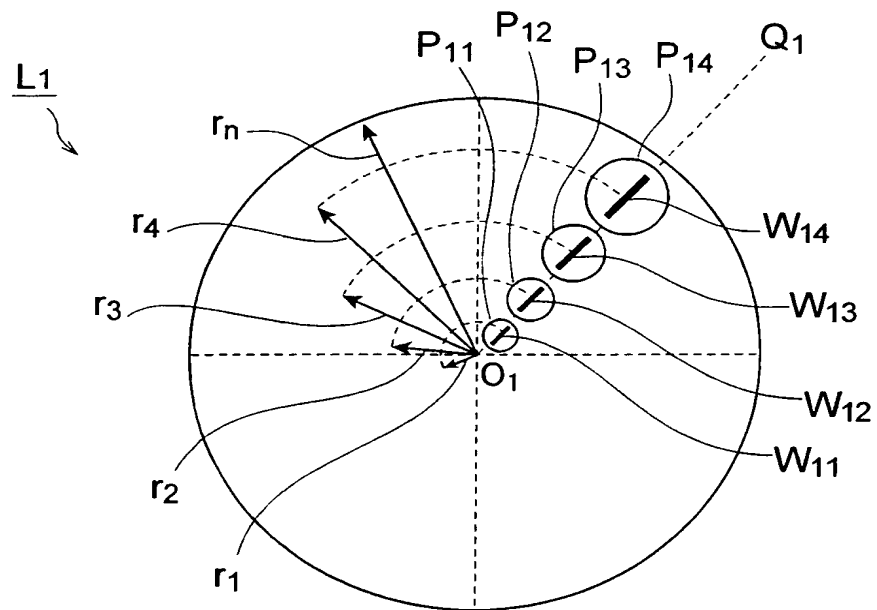


図1B

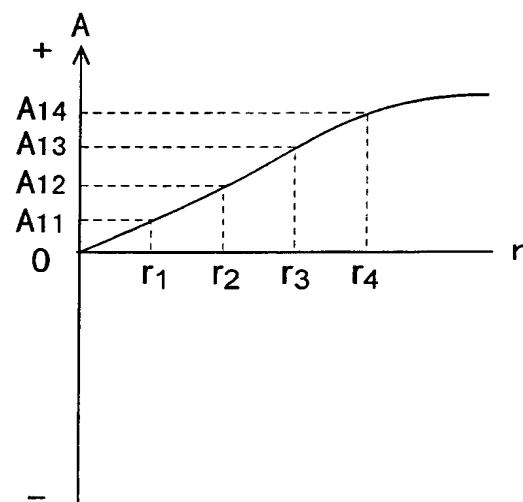




図2A

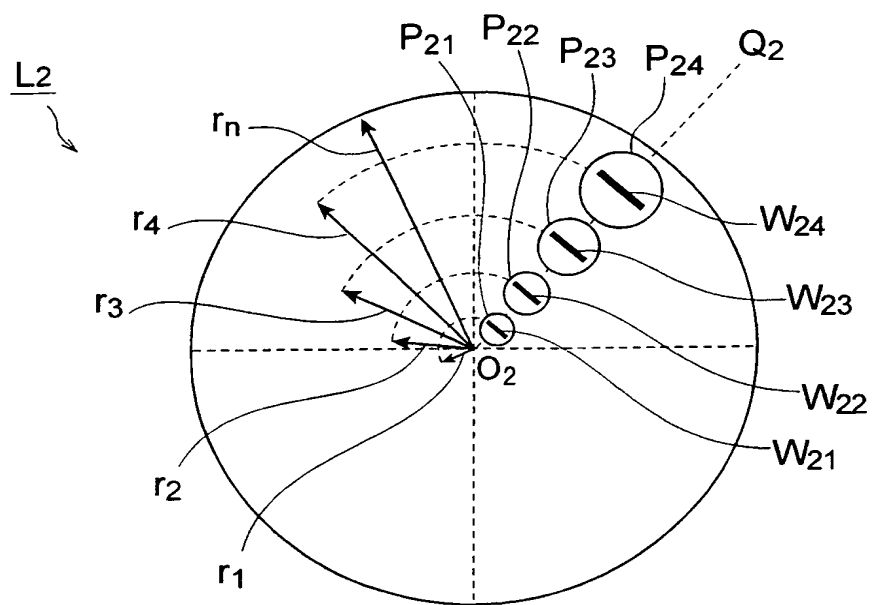


図2B

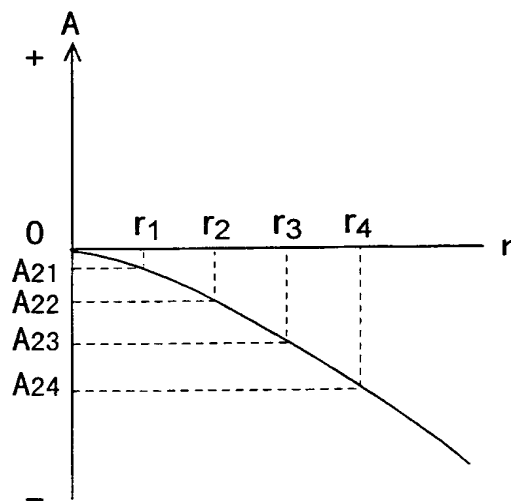




図3A

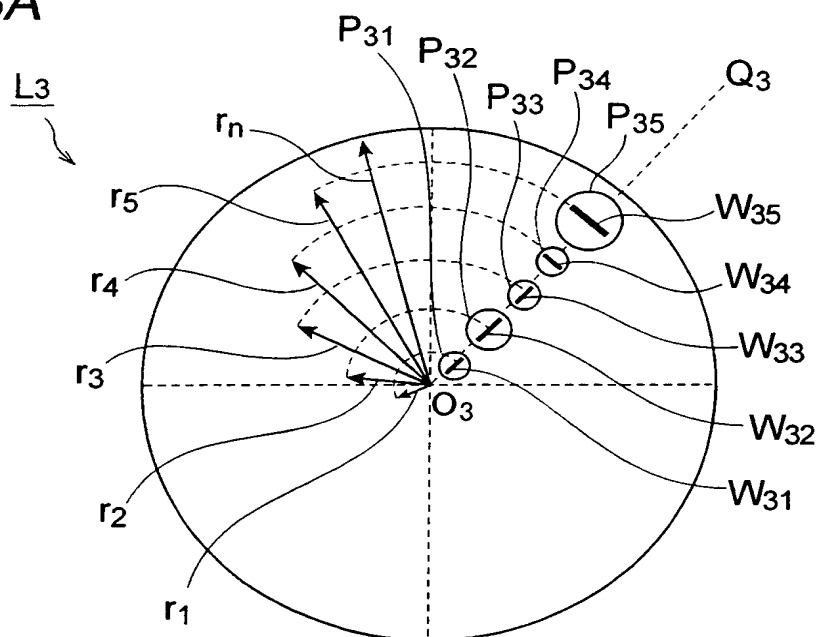


図3B

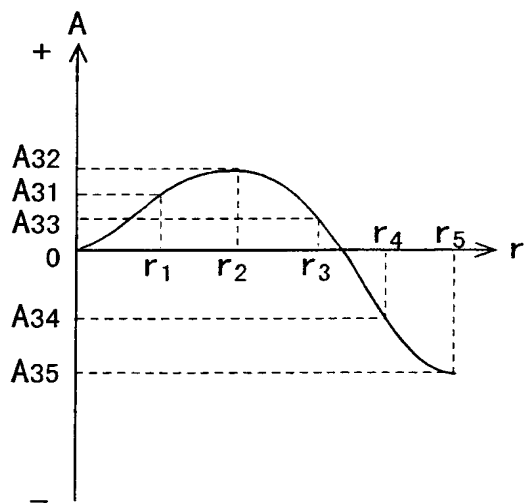




図4A

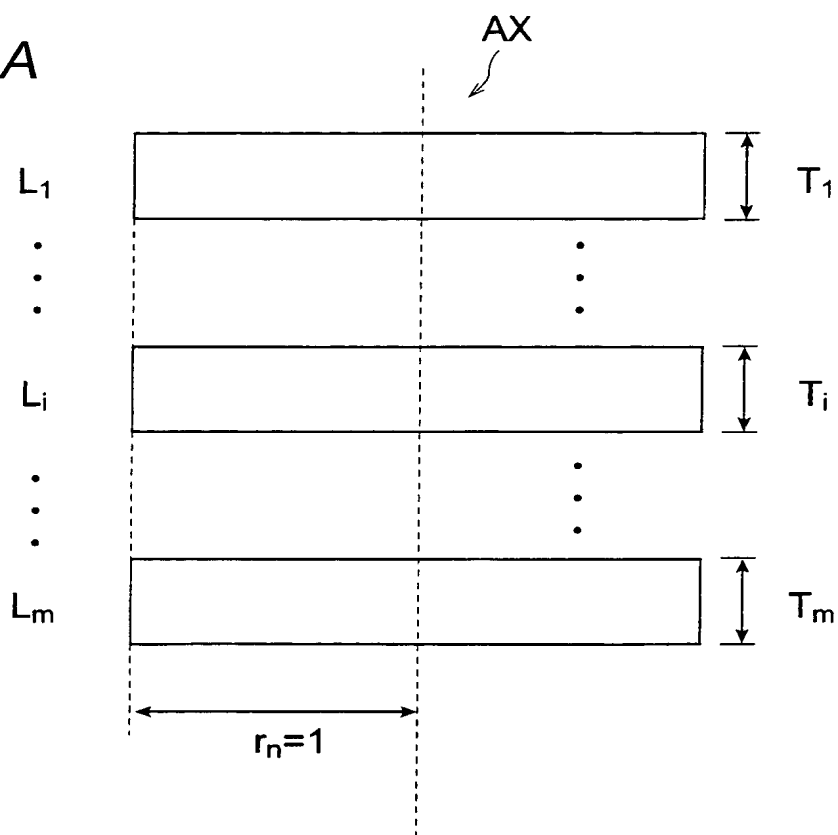


図4B

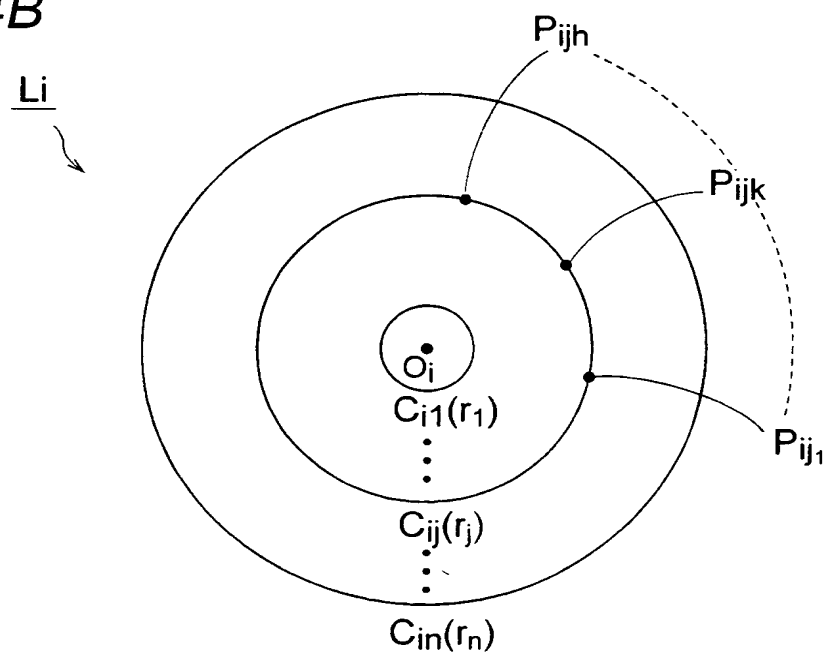




図5

1000

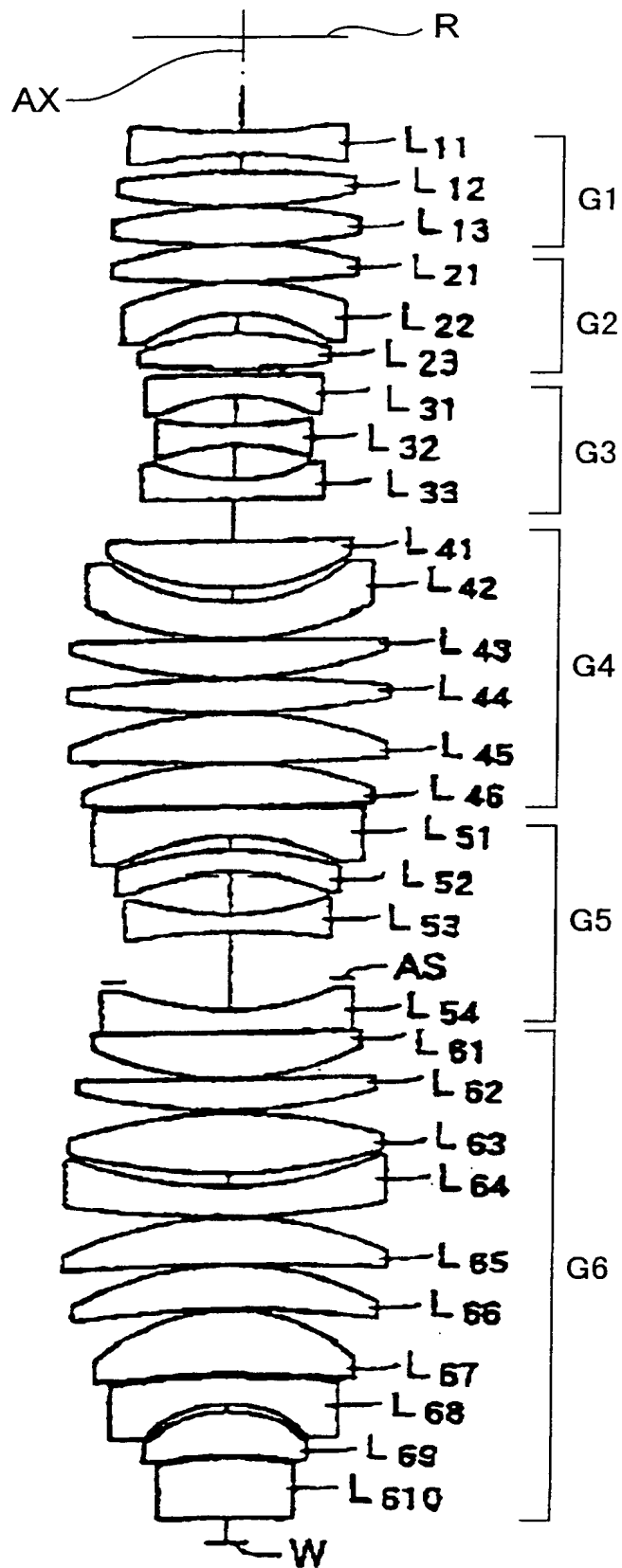




図6

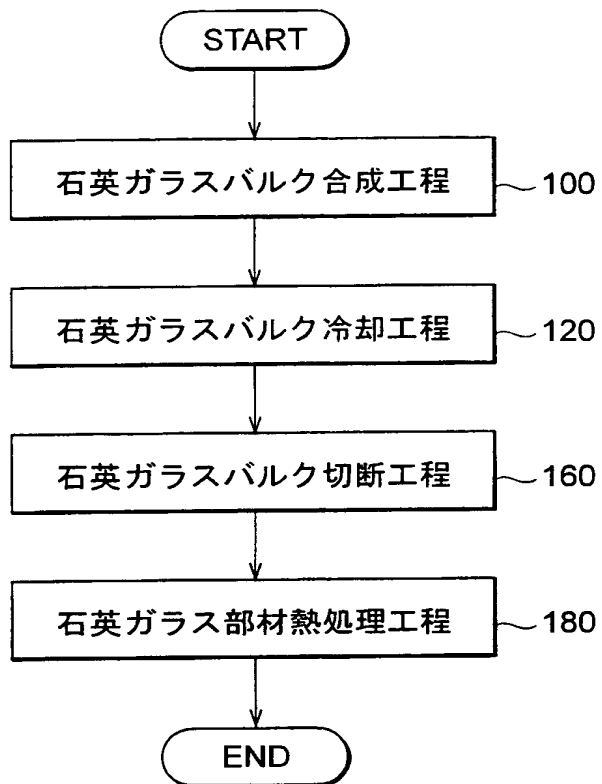




図7

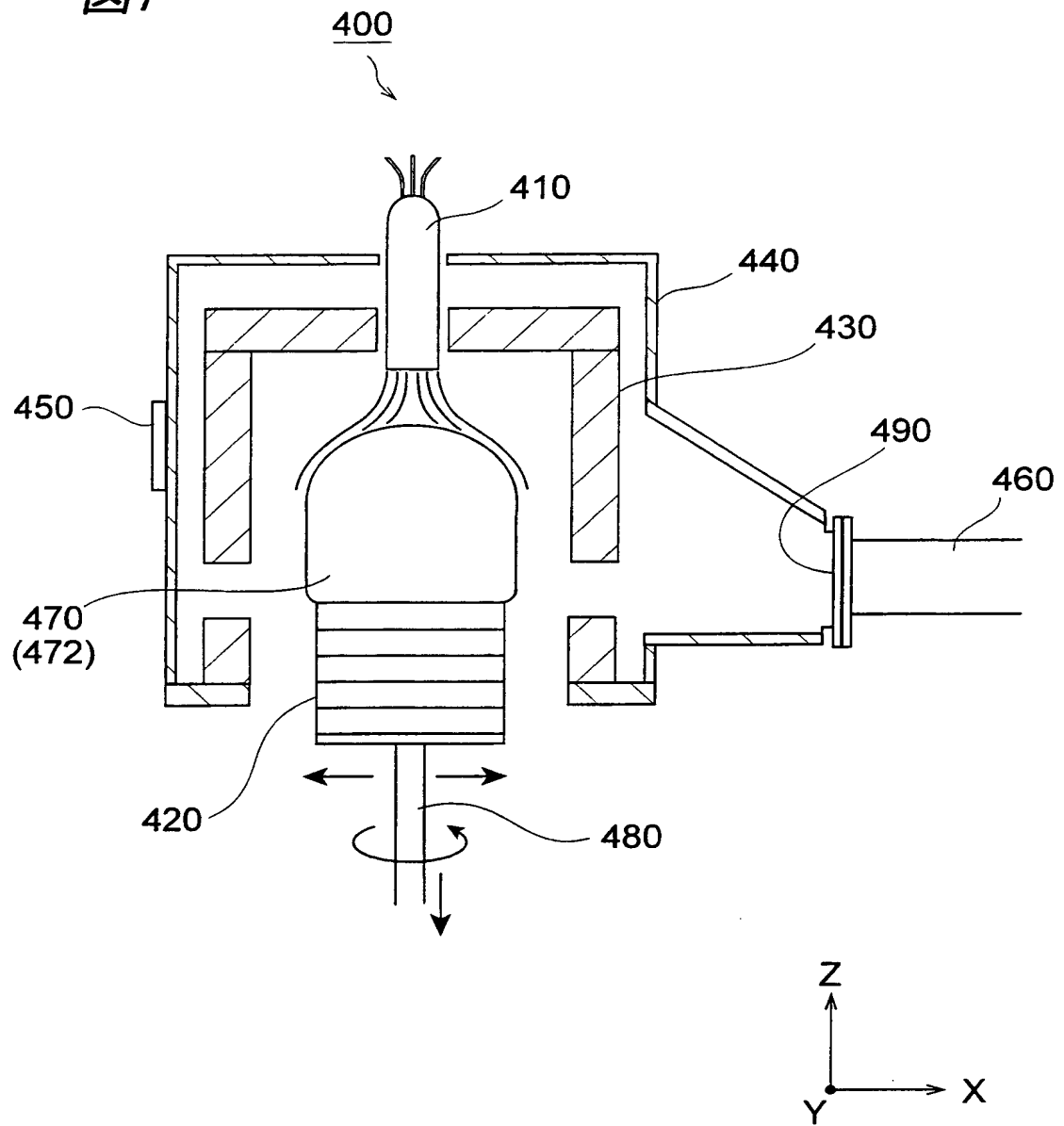




図8

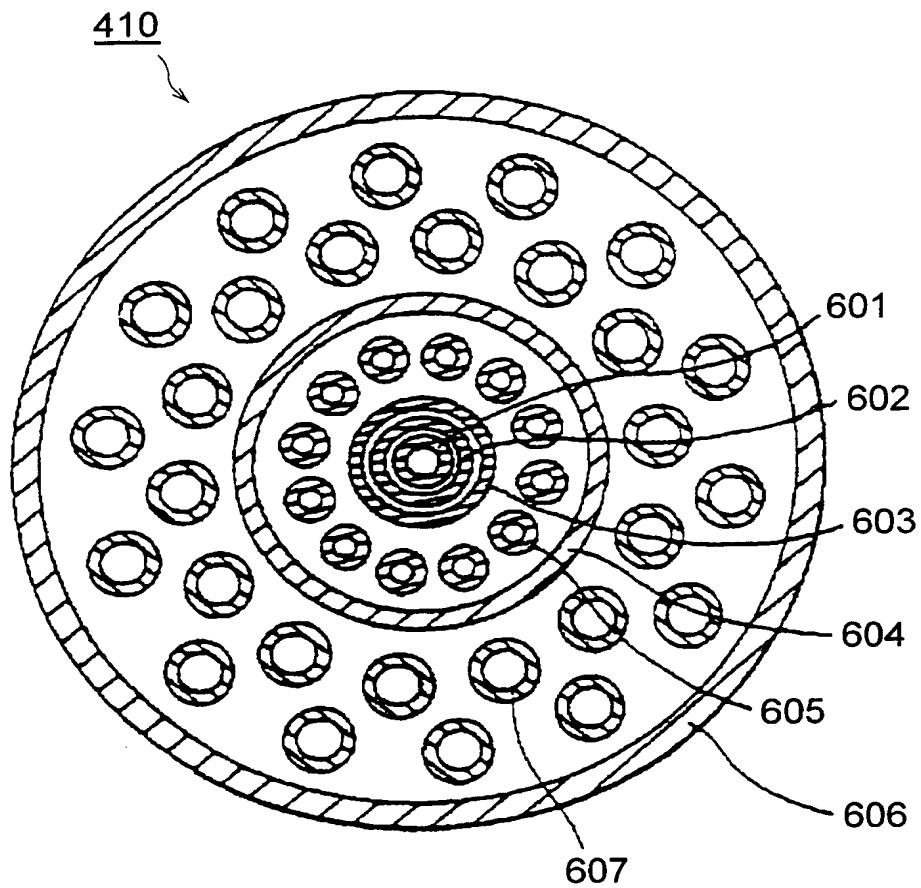




図9

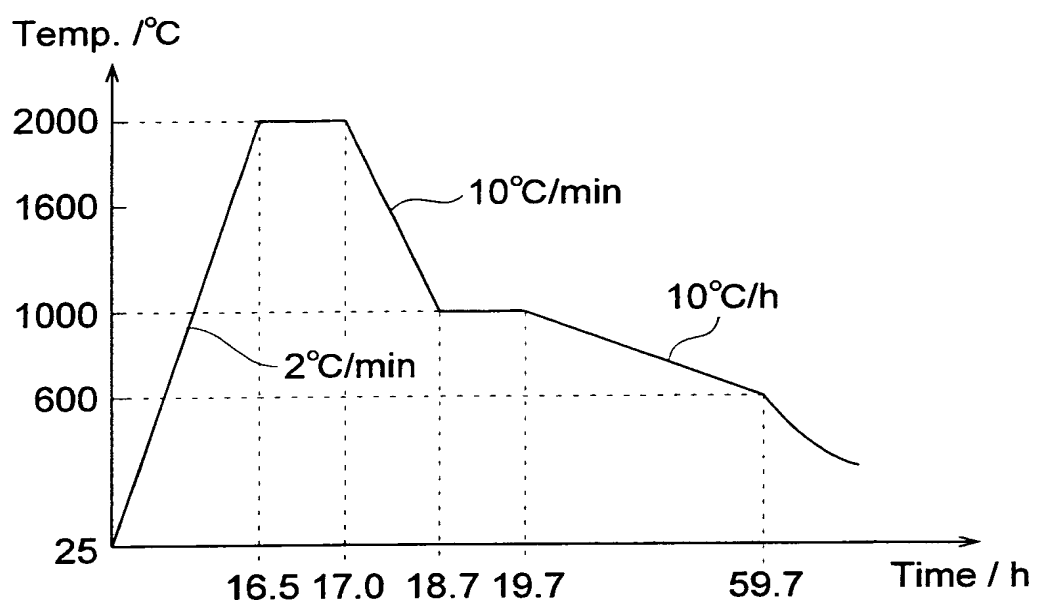




図10

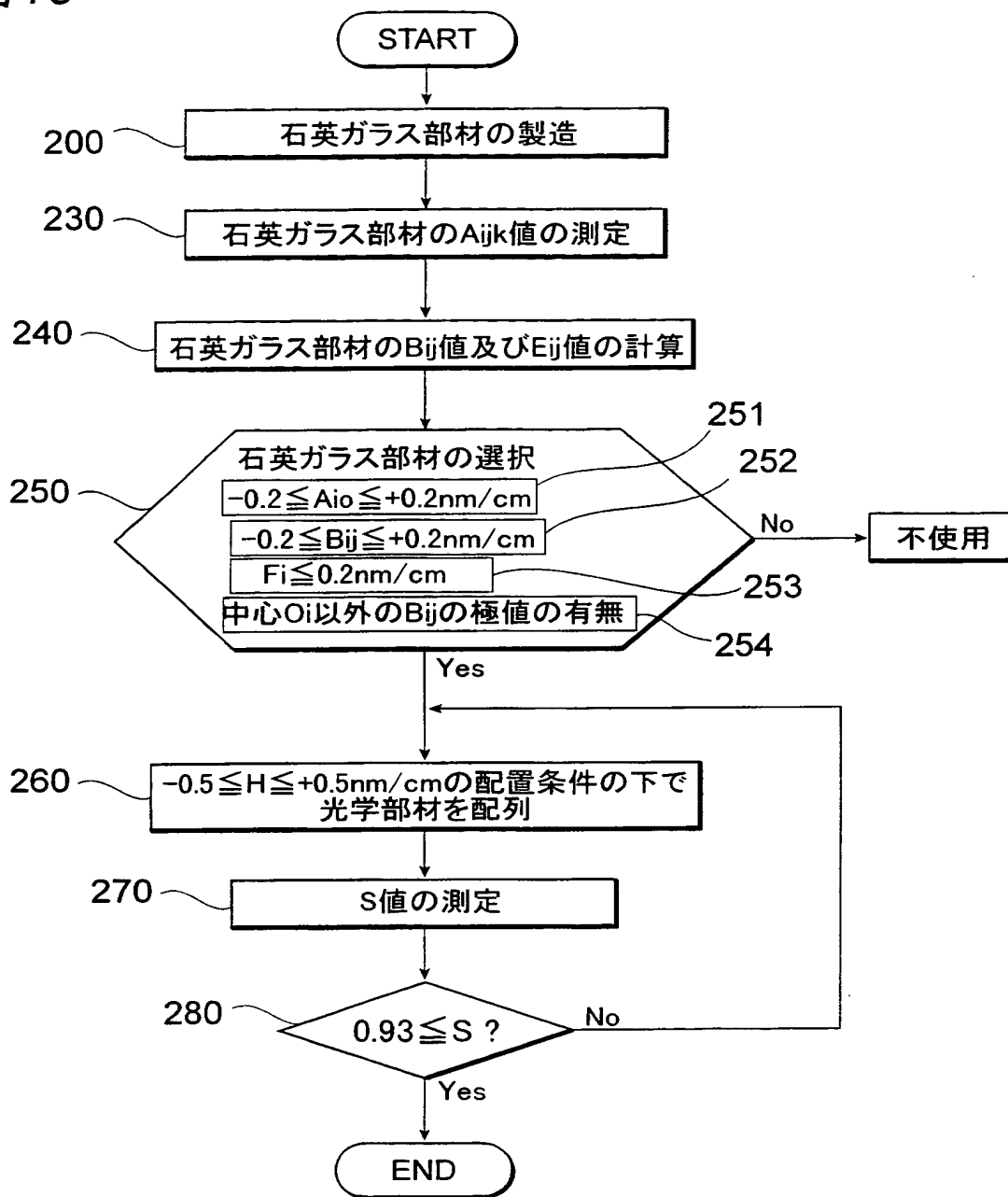




図11A

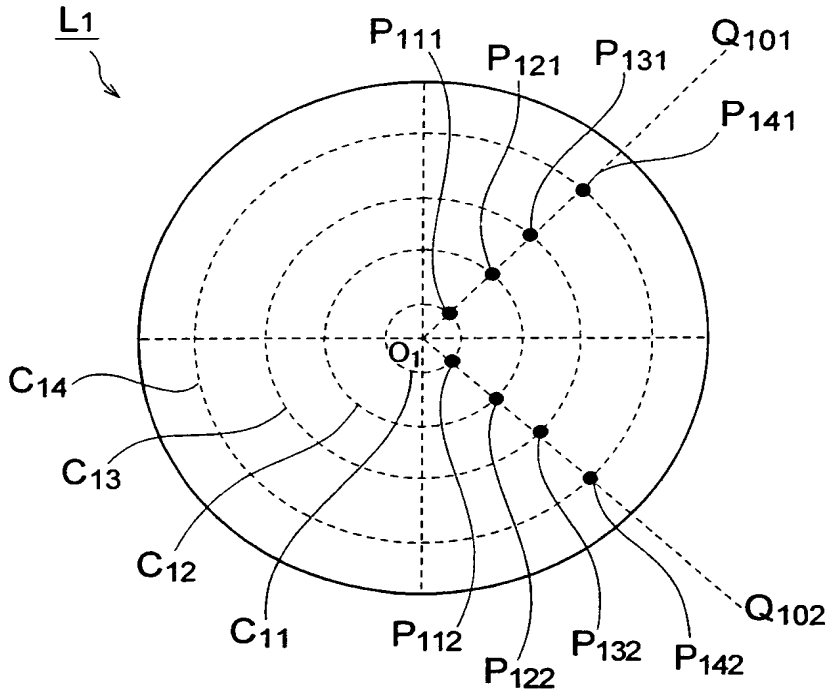


図11B

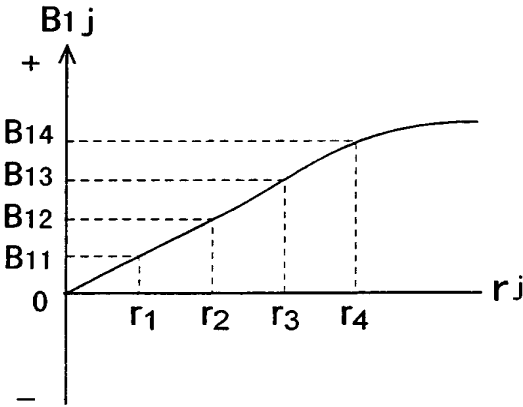




図12A

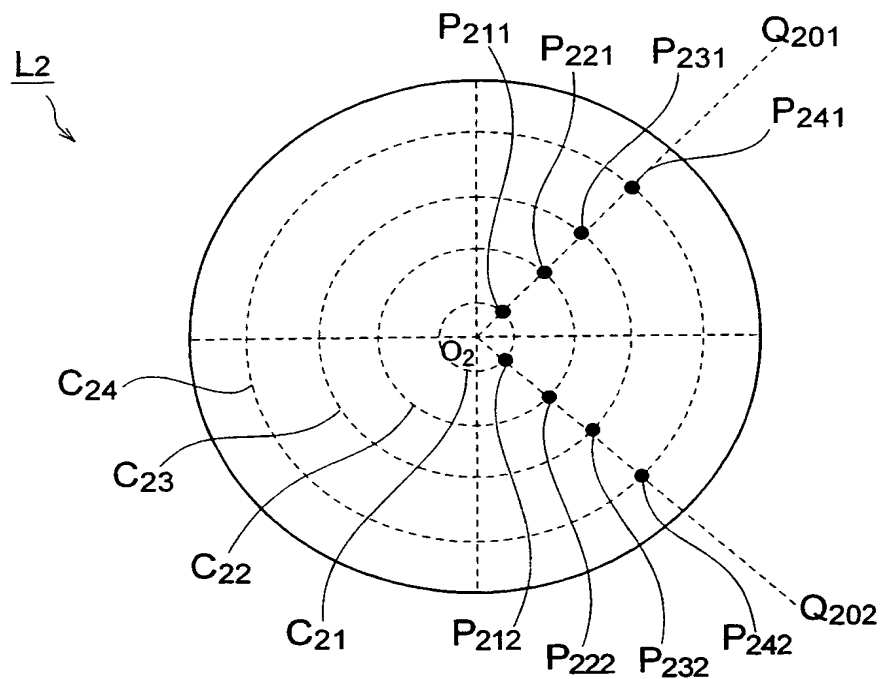


図12B

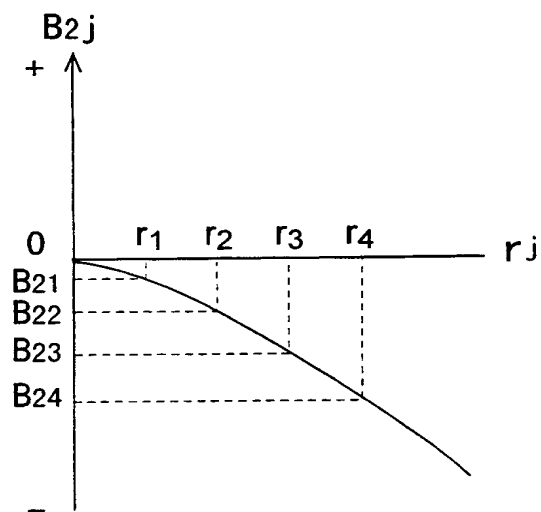




図13A

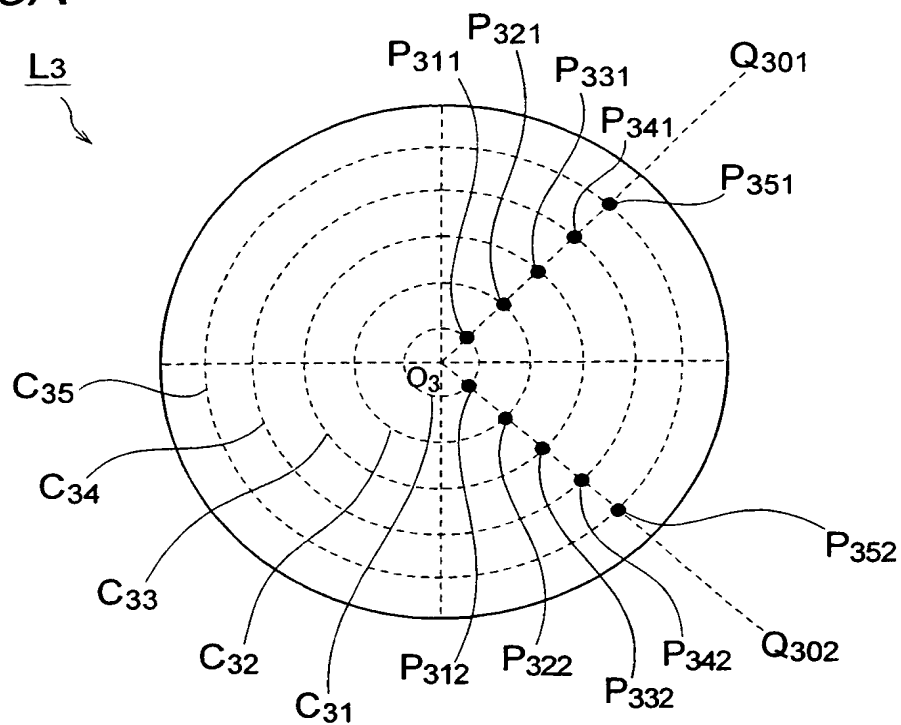
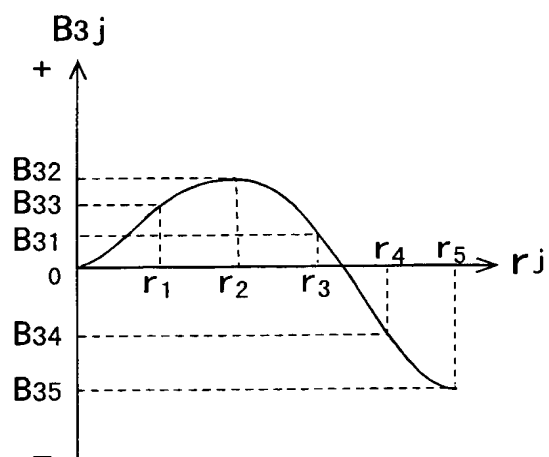


図13B





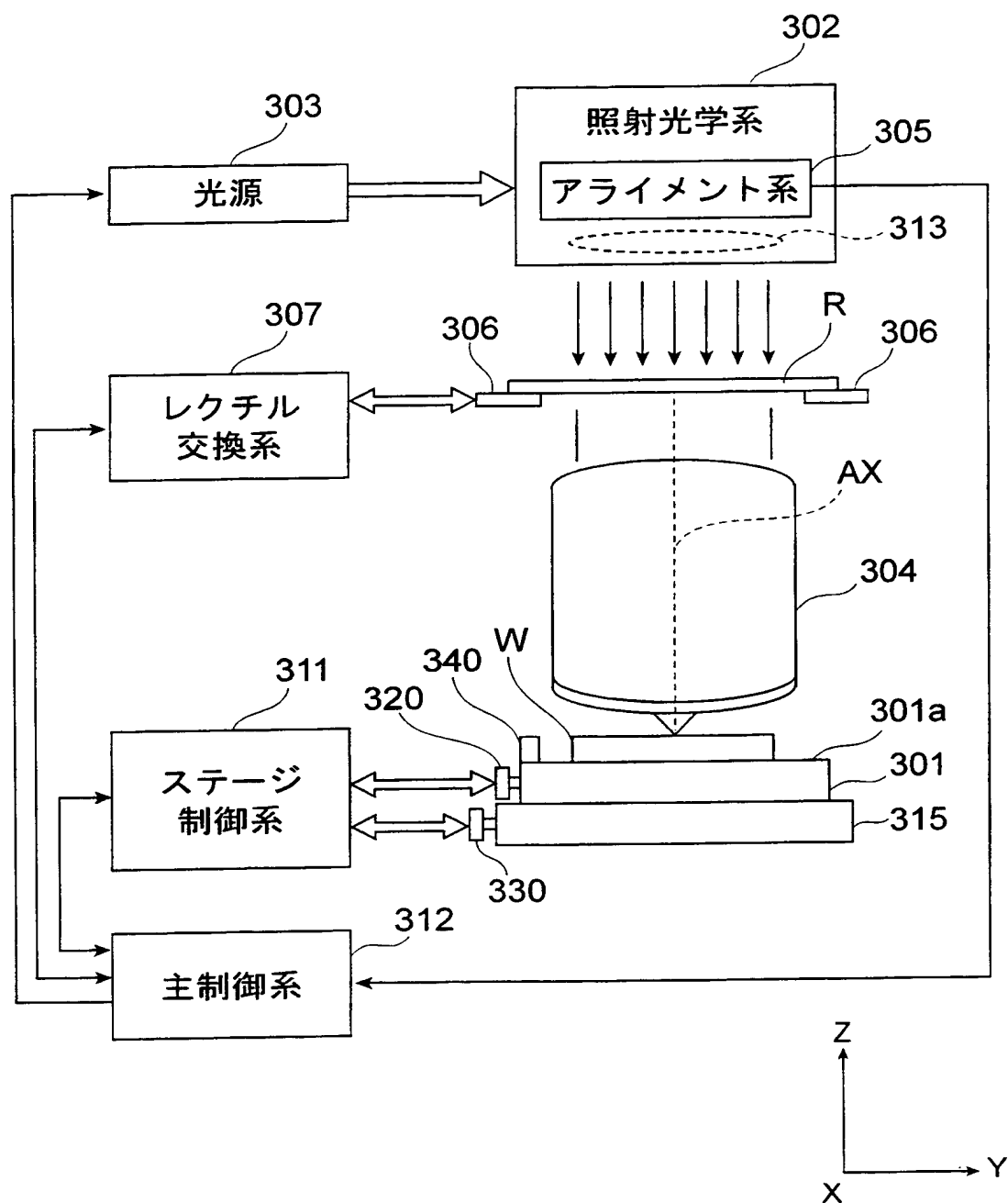
2

.

.

.

図 14





2

.

.

.

図15A

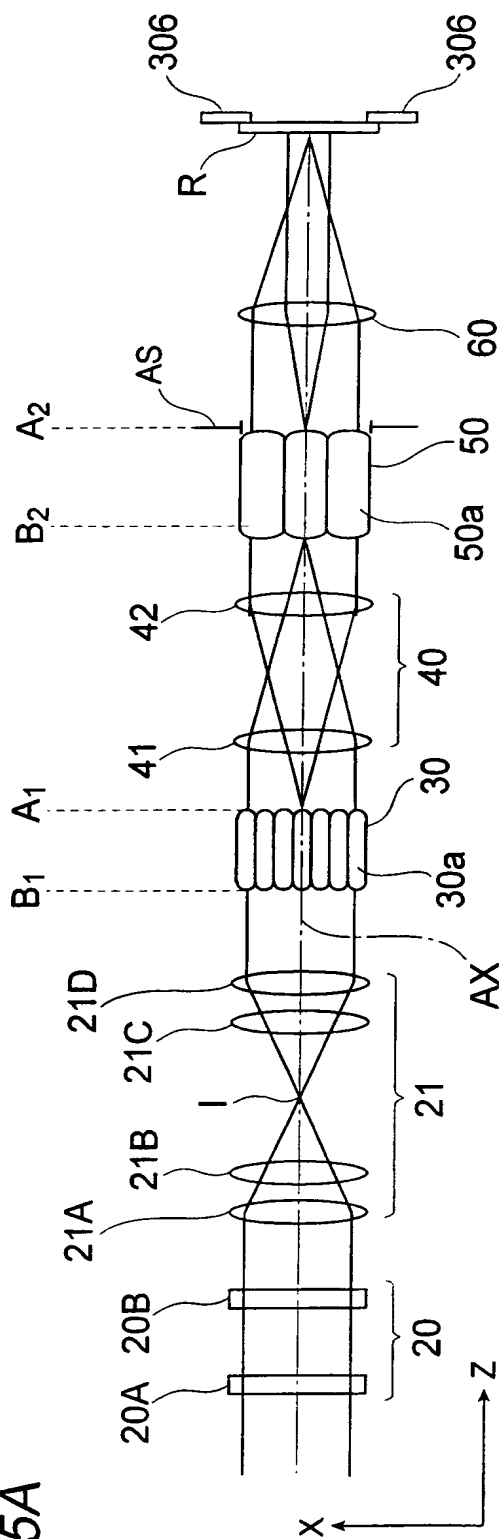
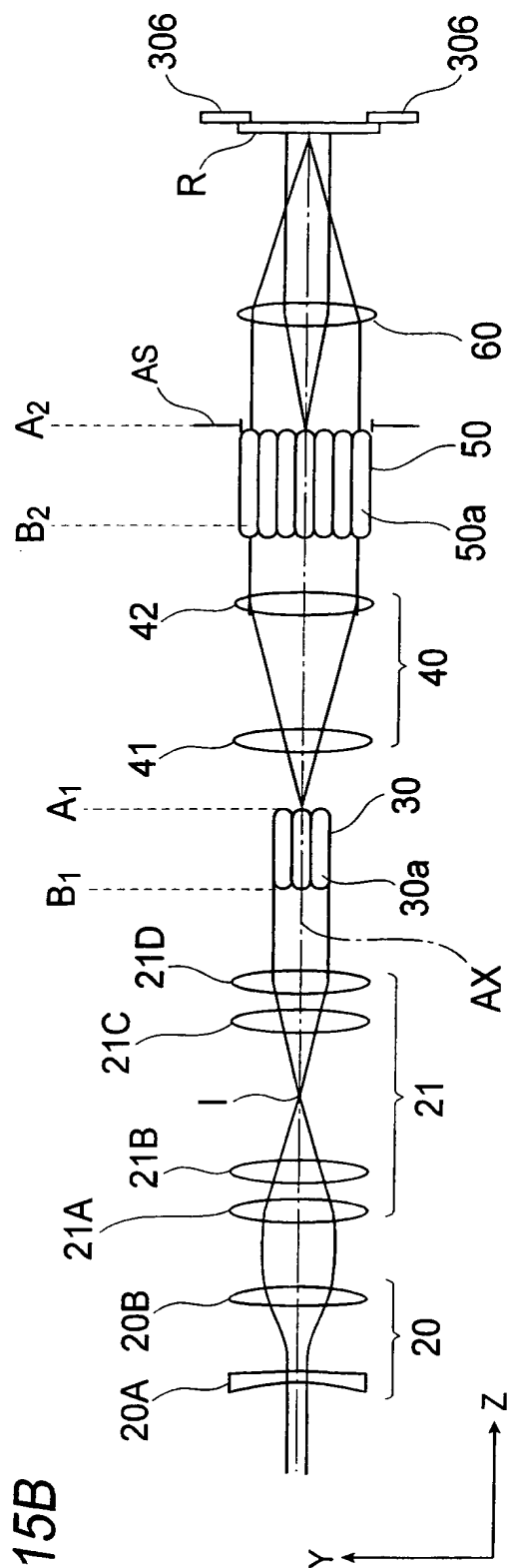


図15B





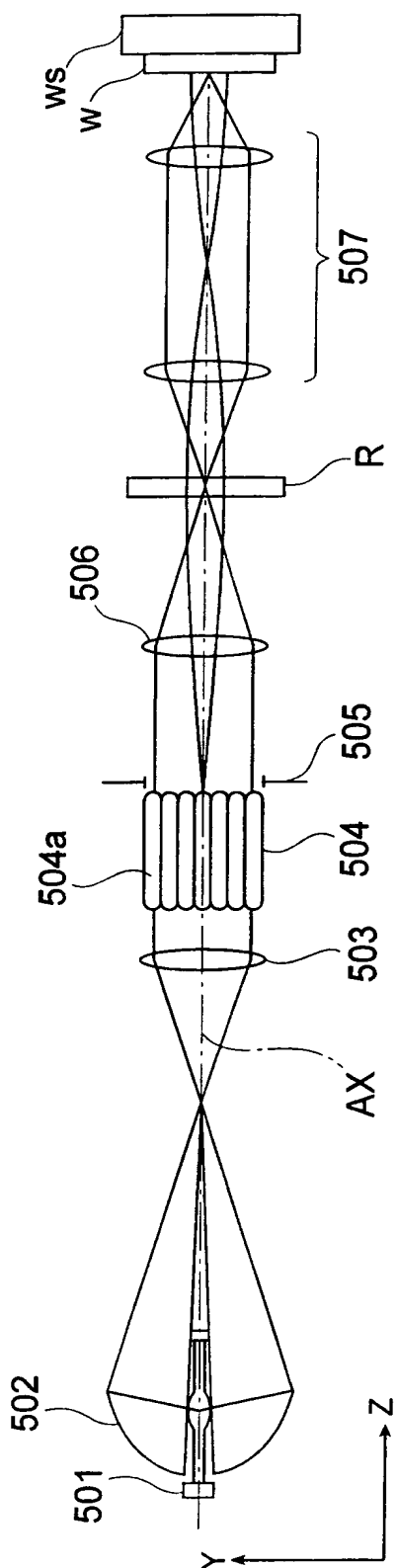
2

3

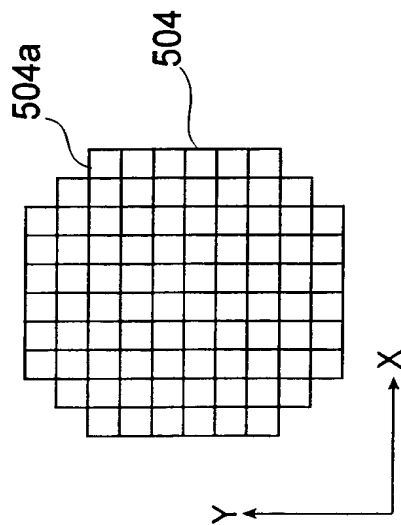
4

5

16A



16B





3

4

5

6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C03C3/06, H01L21/027, G03B27/32, C03B20/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C03C3/06, H01L21/027, G03B27/32, C03B20/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO, 98/52879, A1 (HERAEUS QUARZGLAS GMBH), 26 November, 1998 (26.11.98), page 5; lines 11 to 28 & JP, 10-324538, A Par. No. [0011] & EP, 917523, A1	1-15
Y	JP, 9-52722, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 25 February, 1997 (25.02.97), Claims; Par. Nos. [0008], [0009] (Family: none)	1-15
Y	JP, 8-107060, A (Nikon Corporation), 23 April, 1996 (23.04.96), Par. Nos. [0025] to [0027] (Family: none)	1-15
Y	EP, 870737, A1 (SHIN-ETU QUARTZ PRODUCTS CO., LTD), 14 October, 1998 (14.10.98), Claims; page 2; lines 20 to 50 & JP, 10-338531, A Claims; Par. No. [0003]	1-15
Y	JP, 8-268726, A (Nikon Corporation),	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 July, 2000 (18.07.00)	Date of mailing of the international search report 08 August, 2000 (08.08.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02639

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	15 October, 1996 (15.10.96), Par. Nos. [0018] to [0021] (Family: none) JP, 2000-7349, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 January, 2000 (11.01.00), Par. No. [0021] (Family: none)	1-15

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/02639

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C03C3/06, H01L21/027, G03B27/32, C03B20/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C03C3/06, H01L21/027, G03B27/32, C03B20/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO, 98/52879, A1 (HERAEUS QUARZGLAS GMBH) 26. 11月. 1998 (26. 11. 98) 第5頁, 第11-28行& JP, 10-324538, A, 【0011】& EP, 917523, A1	1-15
Y	JP, 9-52722, A (住友金属工業株式会社) 25. 2月. 1997 (25. 02. 97) 特許請求の範囲, 【0008】, 【0009】 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP, 8-107060, A (株式会社ニコン) 23. 4月. 19	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 07. 00

国際調査報告の発送日

08.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 仁志

印

4T

9157

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	96 (23. 04. 96) 【0025】 - 【0027】 (ファミリーなし)	
Y	EP, 870737, A1 (SHIN-ETU QUARTZ PRODUCTS CO., LTD) 14. 10月. 1998 (14. 10. 98) 特許請求の範囲, 第2頁, 第20-50行& JP, 10-338531, A, 特許請求の範囲, 【0003】	1-15
Y	JP, 8-268726, A (株式会社ニコン) 15. 10月. 1996 (15. 10. 96) 【0018】 - 【0021】 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP, 2000-7349, A (旭硝子株式会社) 11. 1月. 2000 (11. 01. 00) 【0021】 (ファミリーなし)	1-15

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.
International Filing Date
Name of receiving Office and "PCT International Application"
Applicant's or agent's file reference (if desired) (12 characters maximum) FP00-0040-00

Box No. I TITLE OF INVENTION	
SILICA GLASS MEMBER, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND PROJECTION ALIGNERS USING THE SAME	
Box No. II APPLICANT	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)	<input type="checkbox"/> This person is also inventor.
NIKON CORPORATION, 2-3, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8331 Japan	Telephone No. 03-3214-5311
	Facsimile No.
	Teleprinter No.
State (that is, country) of nationality: JAPAN	State (that is, country) of residence: JAPAN
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input checked="" type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box	
Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)	This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)
HIRAIWA Hiroyuki, c/o NIKON CORPORATION, Intellectual Property Department, 2-3, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8331 Japan	
State (that is, country) of nationality: JAPAN	State (that is, country) of residence: JAPAN
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box	
<input type="checkbox"/> Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.	
Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: <input checked="" type="checkbox"/> agent <input type="checkbox"/> common representative	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)	Telephone No. 03-3564-8001
HASEGAWA Yoshiaki SOEI PATENT AND LAW FIRM Okura-Honkan, 6-12, Ginza 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-0061 Japan	Facsimile No. 03-3564-8004
	Teleprinter No.
<input type="checkbox"/> Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	



Box No. V DESIGNATION OF STATES (Double-click here if you want all the States on this page checked.)

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

Regional Patent

- ☐ **AP ARIPO Patent:** GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☐ **EA Eurasian Patent:** AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ **EP European Patent:** AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☐ **OA OAPI Patent:** BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line).....

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- | | |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> AE United Arab Emirates..... | <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka..... |
| <input type="checkbox"/> AL Albania..... | <input type="checkbox"/> LR Liberia..... |
| <input type="checkbox"/> DZ Algeria..... | <input type="checkbox"/> LS Lesotho..... |
| <input type="checkbox"/> AG Antigua and Barbuda..... | <input type="checkbox"/> LT Lithuania..... |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia..... | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg..... |
| <input type="checkbox"/> AT Austria..... | <input type="checkbox"/> LV Latvia..... |
| <input type="checkbox"/> AU Australia..... | <input type="checkbox"/> MA Morocco..... |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan..... | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova..... |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina..... | <input type="checkbox"/> MG Madagascar..... |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados..... | <input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia..... |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria..... | |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil..... | <input type="checkbox"/> MN Mongolia..... |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus..... | <input type="checkbox"/> MW Malawi..... |
| <input type="checkbox"/> CA Canada..... | <input type="checkbox"/> MX Mexico..... |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein..... | <input type="checkbox"/> NO Norway..... |
| <input type="checkbox"/> CN China..... | <input type="checkbox"/> NZ New Zealand..... |
| <input type="checkbox"/> CR Costa Rica..... | <input type="checkbox"/> PL Poland..... |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba..... | <input type="checkbox"/> PT Portugal..... |
| <input type="checkbox"/> CZ Czech Republic..... | <input type="checkbox"/> RO Romania..... |
| <input type="checkbox"/> DE Germany..... | <input type="checkbox"/> RU Russian Federation..... |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark..... | <input type="checkbox"/> SD Sudan..... |
| <input type="checkbox"/> DM Dominica..... | <input type="checkbox"/> SE Sweden..... |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia..... | <input type="checkbox"/> SG Singapore..... |
| <input type="checkbox"/> ES Spain..... | <input type="checkbox"/> SI Slovenia..... |
| <input type="checkbox"/> FI Finland..... | <input type="checkbox"/> SK Slovakia..... |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom..... | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone..... |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada..... | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan..... |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia..... | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan..... |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana..... | <input type="checkbox"/> TR Turkey..... |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia..... | <input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago..... |
| <input type="checkbox"/> HR Croatia..... | <input type="checkbox"/> TZ United Republic of Tanzania..... |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary..... | <input type="checkbox"/> UA Ukraine..... |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesia..... | <input type="checkbox"/> UG Uganda..... |
| <input type="checkbox"/> IL Israel..... | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America..... |
| <input type="checkbox"/> IN India..... | |
| <input type="checkbox"/> IS Iceland..... | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan..... | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam..... |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya..... | <input type="checkbox"/> YU Yugoslavia..... |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan..... | <input type="checkbox"/> ZA South Africa..... |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea..... | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe..... |
| | |
| <input type="checkbox"/> KR Republic of Korea..... | |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan..... | |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia..... | |

Check-boxes reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

Precautionary Designation Statement: In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except the designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation (including fees) must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)



Supplemental Box If the Supplemental Box is not used, this sheet should not be included in the request.

1. If, in any of the Boxes, the space is insufficient to furnish all the information: in such case write "Continuation of Box No. ..." [indicate the number of the Box] and furnish the information in the same manner as required according to the captions of the Box in which the space was insufficient, in particular:
 - (i) if more than two persons are involved as applicants and/or inventors and no "continuation sheet" is available: in such case, write "Continuation of Box No. III" and indicate for each additional person the same type of information as required in Box No. III. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below;
 - (ii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the indication **"the States indicated in the Supplemental Box"** is checked: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the applicant(s) involved and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is applicant;
 - (iii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the inventor or the inventor/applicant is not inventor for the purposes of all designated States or for the purposes of the United States of America: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the inventor(s) and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is inventor;
 - (iv) if, in addition to the agent(s) indicated in Box No. IV, there are further agents: in such case, write "Continuation of Box No. IV" and indicate for each further agent the same type of information as required in Box No. IV;
 - (v) if, in Box No. V, the name of any State (or OAPI) is accompanied by the indication **"patent of addition,"** or **"certificate of addition,"** or if, in Box No. V, the name of the United States of America is accompanied by an indication **"continuation"** or **"continuation-in-part"**: in such case, write "Continuation of Box No. V" and the name of each State involved (or OAPI), and after the name of each such State (or OAPI), the number of the parent title or parent application and the date of grant of the parent title or filing of the parent application;
 - (vi) if, in Box No. VI, there are more than three earlier applications whose priority is claimed: in such case, write "Continuation of Box No. VI" and indicate for each additional earlier application the same type of information as required in Box No. VI;
 - (vii) if, in Box No. VI, the earlier application is an ARIPO application: in such case, write "Continuation of Box No. VI", specify the number of the item corresponding to that earlier application and indicate at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed.
2. If, with regard to the precautionary designation statement contained in Box No. V, the applicant wishes to exclude any State(s) from the scope of that statement: in such case, write "Designation(s) excluded from precautionary designation statement" and indicate the name or two-letter code of each State so excluded.
3. If the applicant claims, in respect of any designated Office, the benefits of provisions of the national law concerning **non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty**: in such case, write "Statement concerning non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty" and furnish that statement below.

SHIODA Tatsuya
TERASAKI Shiro
NAGAHAMA Noriaki

SOEI PATENT AND LAW FIRM
Okura-Honkan,
6-12, Ginza 2-chome, Chuo-ku,
Tokyo 104-0061 Japan

03-3564-8001



1

Box No. VI PRIORITY CLAIM
☐ Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.

Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application:* regional Office	international application: receiving Office
item (1) 21. 04. 99	11-114213	JAPAN		
item (2)				
item (3)				

☐ The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s): _____

* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA)
(if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):

ISA / JP

Request to use results of earlier search: reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):

Date (day/month/year) Number Country (or regional Office)

Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING

This international application contains the following number of sheets:

request :4
description (excluding
sequence listing part) :61
claims :6
abstract :1
drawings :16
sequence listing part
of description :0

Total number of sheets :88

This international application is **accompanied by** the item(s) marked below:

1. ☒ fee calculation sheet
2. ☐ separate signed power of attorney
3. ☐ copy of general power of attorney; reference number, if any:
4. ☐ statement explaining lack of signature
5. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):
6. ☒ translation of international application into (English):
7. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material
8. ☐ nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form
9. ☒ other (specify): International Search Report

**Figure of the drawings which
should accompany the abstract:**

**Language of filing of the
international application:** Japanese

Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).

HASEGAWA Yoshiki
SHIODA Tatsuya
TERASAKI Shiro
NAGAHAMA Noriaki

For receiving Office use only

1. Date of actual receipt of the purported international application:	2. Drawings: <input type="checkbox"/> received: <input type="checkbox"/> not received:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:	
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):	
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / JP	
6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

For International Bureau use only

Date of receipt of the record copy
by the International Bureau:



9/719996

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

**NOTIFICATION OF THE RECORDING
 OF A CHANGE**

(PCT Rule 92bis.1 and
 Administrative Instructions, Section 422)

To:

TAKASHIMA, Hajime
 Fujimura Yamato Seimei Building
 2-14, Fushimimachi 4-chome
 Chuo-ku
 Osaka-shi
 Osaka 541-0044
 JAPON

Date of mailing (day/month/year) 02 novembre 2001 (02.11.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 09356	
International application No. PCT/JP00/02635	International filing date (day/month/year) 21 avril 2000 (21.04.00)

1. The following indications appeared on record concerning:	
<input checked="" type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor
<input type="checkbox"/> the agent	<input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address WELFIDE CORPORATION 6-9, Hiranomachi 2-chome, Chuo-ku Osaka-shi, Osaka 541-0046 Japan	State of Nationality JP
	State of Residence JP
	Telephone No. 06-6201-1908
	Facsimile No. 06-6232-0676
Teleprinter No. (blank)	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:	
<input type="checkbox"/> the person	<input checked="" type="checkbox"/> the name
<input type="checkbox"/> the address	<input type="checkbox"/> the nationality
<input type="checkbox"/> the residence	
Name and Address MITSUBISHI PHARMA CORPORATION 6-9, Hiranomachi 2-chome, Chuo-ku Osaka-shi, Osaka 541-0046 Japan	State of Nationality JP
	State of Residence JP
	Telephone No. 06-6201-1908
	Facsimile No. 06-6232-0676
Teleprinter No. (blank)	
3. Further observations, if necessary:	
4. A copy of this notification has been sent to:	
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Y. KUWAHARA
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

TAKASHIMA, Hajime
Fujimura Yamato Seimei Building
2-14, Fushimimachi 4-chome
Chuo-ku
Osaka-shi
Osaka 541-0044
JAPONDate of mailing (day/month/year)
02 novembre 2001 (02.11.01)Applicant's or agent's file reference
09356

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/JP00/02635International filing date (day/month/year)
21 avril 2000 (21.04.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

WELFIDE CORPORATION
6-9, Hiranomachi 2-chome, Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka 541-0046
JapanState of Nationality
JPState of Residence
JPTelephone No.
06-6201-1908Facsimile No.
06-6232-0676

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

MITSUBISHI PHARMA CORPORATION
6-9, Hiranomachi 2-chome, Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka 541-0046
JapanState of Nationality
JPState of Residence
JPTelephone No.
06-6201-1908Facsimile No.
06-6232-0676

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Y. KUWAHARA

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

